Uppsala 1974

Publications from the Paleontological Institution of the University of Uppsala.

Special volume 2

Britta Edling

URANFÖRDELNINGEN I ÖVERKAMBRISK ALUNSKIFFER FRÅN RANSTAD, BILLINGEN, VÄSTERGÖTLAND

/Distribution of Uranium in Upper Cambrian Alum Shale from Ranstad, Billingen, Västergötland/.

ENGLISH ABSTRACT AND SUMMARY

Description of figures

Skövde, april 1974

URANFÖRDELNINGEN I ÖVERKAMBRISK ALUNSKIFFER FRÅN RANSTAD, BILLINGEN, VÄSTERGÖTLAND

/Distribution of uranium in the Upper Cambrian alum shale from Ranstad, Billingen, Västergötland./

AKADEMISK AVHANDLING
av
BRITTA EDLING
Fil. kand., nat. Skånelanden,
för avläggande av filosofie doktorsexamen,

som med tillstånd av Uppsala Universitets matematiskt naturvetenskapliga fakultet kommer att offentligt försvaras på Paleontologiska Institutionens föreläsningssal,Norbyvägen 22, torsdagen den 2 maj 1974 kl 10 fm.

Skövde 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Publications from the Paleontological Institution of
the University of Uppsala.

Special volume 2

Britta Edling

URANFÖRDELNINGEN I ÖVERKAMBRISK ALUNSKIFFER FRÅN RANSTAD, BILLINGEN, VÄSTERGÖTLAND

/Distribution of Uranium in Upper Cambrian Alum Shale from Ranstad, Billingen, Västergötland/.

ENGLISH ABSTRACT AND SUMMARY
Description of figures

Skövde, april 1974

INNEHÅLL sid

Förord 3
Abstract 4
Summary 5

PREFACE 6
INTRODUCTION 7
MATERIAL AND METHODS 7
RESULTS 8
ACKNOWLEDGEMENTS 14
REFERENCES 15

I LITOLOGI OCH URANFÖRDELNING I ALUNSKIFFER MED KOLM OCH ORSTEN 17

II RADIOAKTIVA BITUMINÖSA INNESLUTNINGAR I ALUNSKIFFERMATERIAL. MIKROSONDUNDERSÖKNINGAR. 52

III GEOKEMISK ANRIKNING AV U, Mo OCH V I KEROGEN FRÅN ALUNSKIFFERS BERGARTSMATERIAL 94

UNIV. LEIDEN BIBL.

Förord

Uranutvinning i teknisk skala ur alunskiffer från Billingen pågick från år 1965, då AB Atomenergis anläggning vid Ranstad stod färdig, till 1969. Av den tilltänkta kapaciteten, ca 100 000 ton/år bruten skiffer, utnyttjades endast ca 45% under denna period. Ett nytt projekt startades 1969 med sikte på ökad uranutvinning med förbättrad ekonomi. I samband med en sådan verksamhet ställdes krav på ökad kännedom om den uranförande alunskifferns karaktär och uranets uppträdande. Detta arbete presenterar resultatet av skifferundersökningar utförda i samarbete med Uppsala universitets Paleontologiska institution. Projektledare har varit Fil lic Erik Strandell, AB Atomenergi, Ranstadsverket.

Som värdefullt underlag för arbetet har främst tidigare undersökningar över Billingen-skifferns geokemi utförda av G Armands, publ 1972, samt studier av skifferkerogen av G Salomonsson, 1951, kommit till användning. Som anställd i AB Atomenergi har det varit en stor tillgång att få ta del av forskningsresultat från två tidigare forskare, verksamma inom bolaget, R Rynninger och K Lupander.

För värdefull handledning och intresse för arbetets tillkomst vill jag särskilt uttrycka min tacksamhet mot Professor Richard Reyment, Docenterna H Mutvei och T Alexandersson samt Professor em. P Thorslund vid Uppsala universitets Paleontologiska institution, Professor Britta Lundblad vid Paleobot. avd., Naturhistoriska Riksmuseet, Frescati, Stockholm, samt Docenterna R O Hallberg och D T Rickard vid Stockholms universitets geologiska institution.

För intressanta diskussioner och handledning under arbetets tidigare skede vill jag tacka Professor em. Ragnar Nilsson och Professor Hans Ljunggren vid Mikrobiologiska institutionen, Ultuna, Uppsala, samt för kritisk granskning av manuskript, Bergsingenjör G Olsson, AB Atomenergi, Ranstadsverket.

För bildmaterialets sammanställning vill jag tacka Fru Dagmar Engström, för fotografiskt arbete, Fotograf Gustav Andersson, för bibliotekservice, Fru Karin Landgren, alla vid Paleontologiska institutionen, Uppsala universitet.

Jag är också tacksam för hjälp av mina kolleger inom AB Atomenergi, Ranstadsverket och Nyköping och mot utvecklingsprojektets ledning för ekonomiskt understöd och tillstånd till publicering.

Ranstadsverket, april 1974

Britta Edling

Abstract.

Uranium is very uniformly distributed in the Billingen area. The distribution in general is dependant on the lithology of the area, which is of broadly similar character.

It is also related to the paleogeography of the area and to the character of the sedimentation environment.

The present uranium distribution is also a result of radical diagenetic changes in the Billingen shale, which to a large extent are altogether unknown.

A large number of factors have accordingly contributed to the present distribution, and a large number of unknown factors may have had a great significance.

One such uncertain factor is the subsoil water, a knowledge of the significance of which is lacking. Another is the significance of the later intruding diabase.

Summary

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548924_0003

PREFACE

This dissertation is based on studies of the distribution of uranium from paleogeographical, environmental and ultrastructural points of view.

It is also based on statistical evaluations of chemical analyses and on microprobe analyses.

The main part of the investigation has been carried out at the Department of Historical Geology and Paleontology, University of Uppsala, during 1971-1972.

Some basic studies were preformed in the years 1970-71 for the Atomic Energy Company in cooperation with the Department of Microbiology, Agricultural College, Uppsala.

The results are presented in three parts, referred to by Roman numerals; these constitute the whole dissertation, which is entitled:

DISTRIBUTION OF URANIUM IN THE UPPER CAMBRIAN ALUM SHALE FROM RANSTAD, BILLINGEN, VÄSTERGÖTLAND.

I. Lithology and uranium distribution of the alum shale and its associated rocks, kolm and stinkstone.

II. The radioactivity of bituminous inclusions in the alum shale with associated rocks, their chemical composition and probable genesis. Microprobe analyses.

III. Geochemical enrichment of U, Mo and V in kerogene from the alum shale with associated rocks.

INTRODUCTION

As there is now an increasing demand for uranium as a source of energy, the alum shale of Billingen at Ranstad has been suggested as a commercial prospect.

The present research has been performed as part of a more extensive programme of technical development undertaken by the Atomic Energy Company of Sweden with a view to obtaining a more economical recovery of uranium. This programme began in 1969.

The ultimate intention of this work is to contribute to the understanding of the properties of the uraniferous shale of Billingen. In searching for at method to enrich valuable trace metals from their parent rocks, it seems essential to know the distribution patterns of such metals in the ore and whether there are any previous known minerals or elements, in commom with the trace elements, which usually occur in minor concentrations.

The rough distributional pattern of the uranium-bearing shale is known from previous unpublished investigations undertaken by the Atomic Energy Company in the late sixties.

A very extensive investigation, giving much valuable information on details of the distribution of elements in the alum shale of Billingen, was published in 1972 by G Armands. Statistical methods of correlation were used to evaluate the relationship of uranium to other elements in the shale. The most apparent feature of the geochemistry of uranium seemed to be the lack of significant correlations in the 24 elements studied.

The present study may in part be regarded as complementary to that of Armands. It may further explain the distribution of uranium in alum shale and its associated rocks.

Some conclusions have been drawn from the statistical results with respect to the leachability of uranium in dilute acids.

This study also includes some new aspects on the genetical relationships in the rock assemblage typical of the alum shale. Some new observations on a micropaleontological problem are presented.

MATERIALS AND METHODS

The materials studied consisted of three bore cores from the present open-cast mine of Ranstad and a great number of selected samples of kolm and stinkstone from the open mine.

Polished sections and sometimes unpolished ones cut from the cores were studied microscopically and by means of microprobe analysis and scanning electron microscopy.

The distribution of uranium, molybdenum and vanadium was studied by means of chemical analyses of gram portions of material from cores and hand specimens.

In studying the relation of uranium to Mo, V and the total organic contents of the probe material, the statistical methods of regression analysis and principal component analysis were used. Isolation of fossils was done with dilute acetic and glutaric acids; isolation of humic residues with strong acids, including hydrofluoric acid.

RESULTS

Uranium distribution as related to paleogeographical and environmental conditions

Parts I and III are concerned with the distributional patterns of U, V and Mo in relation to the corresponding patterns of organic carbon.

The patterns of uranium through a section of the Upper Cambrian uraniferous shale are considered by the author to be related to the paleogeographical and environmental conditions that existed during the original sedimentation. These conditions were briefly outlined by Thorslund (1962) and by Eklund (1962).

As has been pointed out by Latimer (1952) and by Rozhkova et al. (1958), the presence of uranium in a fixed state is a result of the existing environmental conditions, the most important being the factors of Eh and pH.

From a geochemical point of view this means that the Eh and pH conditions of the interstices of the black mud controlled the amount of uranium fixed in the sediment.

In a borehole section through Upper Cambrian uraniferous shale the high uranium content of the deepest part decreases slowly upwards, thus indicating a diminishing depth of the overlying water. Final filling of the basin was accompanied by the formation of calcareous banks.

The kolm is only present in the bottom beds of the core; its genesis has hitherto been uncertain. It seems to correspond to an off-shore deposit, rich in colloidal particle humic acids and trace metals, the latter having been adsorbed from sea water on the large surface available. (Edling, 1973. I).

This coincides with the fact that the kolm is lacking in the corresponding Peltura beds of Kinnekulle, of Öland and of Skåne.

That the filling of the sedimentation basin has gone on mostly undisturbed for a long time can be seen in the cores.

Sedimentation has only been interrupted by seasonal alterations in the depostion of organic material.

During periods of oxidizing conditions, organic carbon was oxidized to carbonate, which is sometimes seen in cores as white narrow strings of calcium carbonate, regularly interrupted by laminary shale sheets.

Uranium distribution as an effect of diagenesis

Part II and II are concerned with another aspect of environmental properties which are characteristic of deposits of black shales, namely diagenesis.

It appears that postsedimentary events have affected the distribution of elements and may be responsible for the state of minerals in the sediment.

The present study has revealed some symptoms of alterations of the primary distribution of elements, among them uranium. The uranium content of the alum shale is thought to have been enriched from water by adsorption and precipitation, in accordance with the hypothesis of Moore (1954), Rozhkova et al. (1958), Szalay (1969), McKelvey et al. (1956), Swanson (1960, 1961).

There may have been changes, too, which are difficult to identify in the shale today, especially those associated with early diagenetics, which are mostly due to alternations of environmental conditions caused by the burying of older deposits. (Hallberg, 1972). The diagenetic changes mainly responsible for the present state of the uranium are considered to be due to alterations during later phases and caused by solution of the sedimented black mud by attacks of anaerobic microbes, compaction and finally cementation and lithification.

In fact little is known about later stages of diagenesis in black shales.

It is, however, reasonable to assume that several stages of earlier and later diagenesis have contributed to the present distribution of minerals and elements in the alum shale.

The radioactivity of the inclusions, described in part II, is considered by the author to be a result of late stage diagenesis, and coincident with compaction.

It is known that in a sedimentary environment with prevailing sulphate reducing conditions the pore water contains solutes released from the sediment by microbes. Sulphur is released as H_2S, phosphorus as PO_4, and organic carbon as CO_2. These combine with other elements in such a way that during early diagenesis carbonates and metal sulphides precipitate in the sediment, usually as very fine-grained constituents. The phosphate content of the inclusions is thought to have emanated from pore solutions during reactions with calcite. In inclusions of alum shale and kolm, evidence of primary crystalline or oolite calcite is obvious.

In such grains also uranium seems to have been deposited from internal solutions.

The distribution of uranium in inclusions coincides in most cases with the patterns of Ca phosphate, and from this fact it is thought that a substitution of U for Ca has occurred.

The pore water is thought to have been expelled by sudden changes of compaction, during which Ca phospate fillings in spaces situated in the same bed or in a layer perpendicular to the source have been attacked by solutions.

In the alum shale and kolm the carbonate sheets are richer in inclusions than the shale sheets, and this is considered to be due to the more rigid construction of the former, in this respect constituting a reservoir for internal solutions.

The diagenetic changes have ended in a state of internal equilibrium in uranium occurrences.

Three phases of uranium seem to have been in balance, occurring in:

1. The unaltered sediment
2. Interstitial solutions
3. Newly formed minerals.

In a fresh sedimentary environment containing organic debris, the pore spaces usually occupy 70-80% of the total volume of the sediment. During lithification the liquids of interstices have been reduced in volume.

In the alum shale the interstices possibly were filled with colloidal humic acid containing solutions in which elements may have been dissolved.

After equilibrium, lithification may have occurred, during which the interstitial solutions containing a matrix of metallic and organic contents have hardened to a cement surrounding the mineral grains, thus binding them together.

In inclusions the organic content is usually seen to have been concentrated on their outer rims. During further diagenesis, possibly through the disintegrating effect of radioactivity, they have changed to dark insoluble bituminous shells.

The association of uranium with vanadium, molybdenum and the total organic carbon content

Part III presents an effort to evaluate the associations of uranium with V, Mo and $C_{org.}$ by means of a multivariate statistical method, PCA.

By this method the relations of U to each of the other components are evaluated individually.

A bivariate method of statistics, also based on a computer program, was employed in order to evaluate the relation of the sum of the contents of the metals to the contents of C_{org}.

The equalities in ionic potentials, coordination numbers and types of bonding of the three metals have led to a primary enrichment from water in the kerogene and in the mineral matter of the sediment. Covariation between all elements is thought to reflect a distribution which is not altered by diagenesis.

The PCA analysis revealed that in the alum shale 40%, and in the kolm only 22%, of the variance was due to covariation in the elements studied.

The other parts of the variation in the shale and the kolm are split in different directions and may reflect alterations during diagenesis.

In the stinkstone no covariation exists between the components, and from this fact conclusions have been drawn as to the authigenic character of the rock. (Edling, 1974).

The secondary fixation of elements in the rock has been influenced by environmental factors, such as CO_2, O_2, Eh and pH.

Occurrence of uranium

The uranium occurs finely disseminated throughout the alum shale and its associated rocks and varies in accordance with the lithological characters of the rocks. (III).

The mean for the shale is 300 ppm U.

The lowest content was noted in the stinkstone, 30 ppm, and the highest, 7000 ppm, in the kolm.

About 30% of the total uranium of the shale may exist in association with phospactic compounds, bound in mineralized phosphatic inclusions and as fine-grained constituents. (II).

The ultrastructure of some inclusions is described in part II by means of microscopy and of qualitative and quantitative microprobe analyses.

The uranium content of the inclusions varies from the lowest detectable up to 35% in the kolm. The magnitude of the uranium content is related to the content of the surrounding matrix.

The main part of the kerogene in the Billingen shale has previously been shown to exist as humic compounds by Salomonsson (1951). The main part of the uranium possibly exists in intimate association with the humic part of the kerogene.

This is indicated by a significant coefficient of correlation of uranium to the total organic content of the probe material, belonging to the shale and the kolm. (I).

Another significant coefficient of correlation between the sum of the contents of U, Mo and V and the total organic content of the whole assemblage of rocks seems to indicate that olso Mo and V have been fixed as organic compounds. (III).

The present mode of occurrance of uranium after diagenesis is in part thought to be as urano-organic complexes. Another part most likely exists as mineralized colloidal particles of uraninite, UO_2.

To summarize briefly, the most important results of the present and foregoing investigations, the leachability of uranium, may depend on three levels of solubility corresponding to:

1. Uranium mostly rigidly bound to mineral particles such as clay-humic complexes and not dissolved during diagenesis.

   This part is thought to constitute a part of the total uranium which reflects covariation between metals and organic carbon in statistical multivariate treatments. (Edling, 1974).

   It corresponds in part to the 20-30% of the uranium which is insoluble in moderately strong H_2SO_4 by acid leacing of shale. (Edling, 1969).

   Other categories of uranium, insoluble in moderately strong sulphuric acid, are bound to organo-pyrite aggregates, titanium and phosphorus.

2. Uranium dissolved in humic-containing solutions by diagenetic alterations.

   This component occurs in shale today as urano-organic complexes or in the kerogene in the form of finely disseminated uraninite, UO_2. (Edling, 1963).

   Together with phosphatic and calcareous constituents, this component occurs in shale today as a cementing matrix, binding the mineral grains together. The magnitude of this portion of the total uranium content may vary throughout the stratigraphical column of the shale.

3. Uranium bound to phosphatic constituents, occurring in bituminous, pyrite-containing inclusions and together with finely disseminated phosphatic grains in the kerogene matrix. This category amounts to 30% of the total uranium of the shale.

   It is thought to have been mobilised during diagenesis in uraniferous solutions containing humic acid, replacing Ca in phosphate grains by U.

   The last two categories of the total uranium content are easily soluble in dilute sulphuric acid.

   The kerogene phase (2) and part of the phosphatic phase (3) will also be digested by alkaline carbonate-bicarbonate solutions.

Some micropaleontological aspects of the organic content of the inclusions

In older paleontological work, inclusions in kolm and alum shale have been interpreted as microfossils, mostly spores of unknown plants. (Darrah, 1937).

The chemical environment typical of black shale deposits seems not to be able to preserve the morphology of most living organisms throughout diagenesis, except for the chitinous ones. In surviving chemical and microbial attacks the kerogene itself is one of the most resistant rock substances. (Edling and Ljunggren, 1971). The isolated fossils (II) belong to two different types, one reflecting the oolitic structure of the calcite from which it is thought to be a cast, the other reflecting a crystalline structure of a primary calcite crystal.

The dark coloured shells, highly reflecting in microscopical light, are of an asphaltic origin.

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work was carried out at the Department of Historical Geology and Paleontology of the University of Uppsala, and I am grateful to my supervisor, Docent Harry Mutvei, for his interest and help. I would also express my gratitude to Professor Richard Reyment for interest and valuable advice and to Docent Torbjörn Alexandersson.

Special thanks are due to Docent D T Rickard for scientific advice and to Docent R O Hallberg for critical reading of the manuscript, both at the Department of Geology, University of Stockholm.

I also would like to thank L E Gösta Salomonsson, Gammelbyvägen 2, Kumla, for scientific guidance.

This paper is distributed by permission of the Atomic Energy Company of Ranstadsverket, Stenstorp, for which I thank the Technical Manager of the plant, Gunnar Olsson, who also arranged for financial support.

I also wish to thank the librarians of the Department of Historical Geology and Paleontology of the University of Uppsala and of AB Atomenergi, Nyköping, in particular Mrs Karin Landgren and Miss Maud Sundblad, for highly qualified aid.

I thank, too, my colleagues of the staffs of the Atomic Energy Company and of the Department of Historical Geology and Paleontology of the University of Uppsala.

REFERENCES

Edling, B, 1963

Om en metod att separera alunskifferns organiska och oorganiska beståndsdelar och uranets uppträdande i dessa. AR-KFF-21

AB Atomenergi, Stockholm

----- 1969

Bakterielakning i laboratorieskala

AB Atomenergi TPM SP 291

Ranstadsverket, Stenstorp

----- 1973

Studier i uranfördelning i bergartsmaterial från alunskiffer.

I Litologi och uranfördelning i överkambrisk alunskiffer.

AB Atomenergi TPM IR 735

II Radioaktiva bituminösa inneslutningar i bergartsmaterial från alunskiffer, deras kemiska sammansättning och sannolika ursprung.

AB Atomenergi TPM IR 736

----- 1974

III Geokemisk anrikning av U, Mo och V i kerogen från alunskifferns bergartsmaterial.

AB Atomenergi TPM IR 789

I-III Ranstadsverket, Stenstorp

Edling, B and Ljunggren. H, 1971

Betydelsen av några heterotrofa bakterier för lakbarheten av uran i skiffer.

AB Atomenergi TPM 547

Ranstadsverket, Stenstorp

I. LITOLOGI OCH URANFÖRDELNING I ALUNSKIFFER MED KOLM OCH ORSTEN

/Lithology and Uranium distribution of the Alum Shale and its associated rocks, Kolm and Stinkstone/.

Innehållsförteckning

		sid.
I:1.	INLEDNING	20
	Allmänna problemställningar vid uranundersökningar i marin svartskiffer	20
	Olika faktorers inverkan på urankoncetrationen i sedimentära bergarter	
	Adsorption	21
	Kemisk bindning, jonbyte. Urano-organiska föreningar ur biokemiska nedbrytningsprodukter	22
	Sedimentationsmiljöns betydelse för uppkomst av uranskiffer	23
	Urans ursprung: Havsvatten, flodvatten, grundvatten	24
	Urans samband med några i marin svartskiffer ingående grundämnen	
	Organiskt kol och karbonatkol	24
	Fosfor	25
	Svavel, kisel	25
	Kerogenet i alunskiffer	26
	Skifferkerogenets kemiska och termiska egenskaper	26
	Ursprung	26
	Kerogenets betydelse för uranfixeringen	28
I:2.	URANFÖRDELNING I ALUNSKIFFERMATERIAL	
	Tidigare undersökningar	30
I:3.	URANFÖRDELNINGEN I EN BORRKÄRNA FRÅN RANSTAD	
	Litologi	32
	Metoder	34
	Uranfördelning	34
	Fördelning av organiskt kol och karbonatkol i den undersökta borrkärnan	35
	Urans löslighetsförhållanden i karbonathaltig marin miljö	35

sid.

Uranhaltens beroende av halten organiskt kol. Statistisk analys 35

Fördelning av Na, K och U i skiffermaterial 36

Fördelning av U och P i borrkärna 39

Fördelning av lättflyktig organisk substans 40

Fördelning av kisel och sulfidsvavel. Samband med uran 41

Isolering och optisk undersökning av skifferkerogen 41

I:4. SAMMANFATTNING OCH DISKUSSION 44

I:5. LITTERATUR 46

I:1 Inledning

Allmänna problemställningar vid uranundersökningar i marin svartskiffer.

Uranförande skifferformationer är kända från skilda geografiska områden och från de flesta geologiska tidsåldrar.

När det gällt att ge rimliga förklaringar till urans uppträdande har forskare haft likartade problem att brottas med. Problemen kring urans uppträdande är i allmänhet mycket komplexa och är vanligen förknippade med svårigheten att kunna åskådliggöra uranfördelningen i dessa bergarter med kemiska och mineralogiska metoder. Svensk alunskiffer är t ex så extremt finkornig, att kornstorleken tangerar undre gränsen för vad som kan studeras med mikroskopiska metoder. Uranmineral har ej påträffats. Mineralkornen kittas samman av det svartfärgade av organiska substanser bestående kerogenet, vilket i alunskiffer visat sig vara olösligt i alla kända lösningsmedel.

Uranhalten i alunskiffer är dessutom mycket låg. Medeltalet är för Billingen-skiffer 300 ppm. Förhållanden likt de nämnda har gjort skifferundersökningar mycket komplicerade och tidsödande. Problem som rör urans uppträdande har därför vid skifferforskning kommit att behandlas i samband med andra problemställningar, vilka indirekt kan ge upplysningar om uranet. Dessa berör vanligen urans ursprung, transportvägar till avsättningsplatsen, anrikningsmekanism och den i skiffer aktuella bindningsmekanismen. Laboratorieexperiment och studier av nybildade sediment har i många fall använts som hjälpmedel.

Eftersom man ej funnit uranmineral närvarande vid undersökningar av uranskiffer, har man använt sig av metoder som tillåtit studium av urans relationer till övriga i skiffer ingående grundämnen eller mineral. Kvalitativt har uranskiffrar en enhetlig mineralogisk sammansättning med kvarts, silikatmineral, (fältspat, illit, kaolinit), pyrit och karbonat.

Statisktiska metoder har speciellt använts av Bates och Strahl, 1958, och Armands, 1972, för att studera urans relationer till andra skifferkomponenter. I en undersökning omfattande 11 uranförande skiffrar från olika länder fanna Bates och Strahl ett för uran mycket enhetligt uppträdande, vilket kunde sammanfattas i en med multivariatanalys uträknad statistisk formel. Uran visade positiv samvariation med organiskt material och pyrit men negativ med silikat och järnoxid. Resultaten tyder på, att en och samma miljö, gynnsam för uppkomst av kol och pyrit, också samtidigt är gynnsam för anrikning och bevarande av uran. Resultaten lämnar däremot ej direkta besked på frågan hur uran är bundet kemiskt och mineralogiskt.

Denna undersökning har visat, att mikrosondundersökningar kan ge svar på frågan om uran finns anrikat och om det är kemiskt bundet till andra element.

De kan också ge möjlighet till studium av uranfördelning inom små begränsade ytor. (Del II).

Olika faktorers inverkan på urankoncentrationen i sedimentära bergarter.

Eftersom uran har industriell betydelse har en omfattande geokemisk litteratur om dess uppträdande i olika slags bergarter sett dagen.

Naumov et al., 1963, sammanfattade litteraturen med avseende på urans fördelning i sedimentära bergarter. Den högsta urankoncentrationen noterades i marin svartskiffer (100 x 10^{-4}% och högre).

Adsorption.--- Vid studium av urans uppträdande i bergarter med organiskt innehåll har forskare speciellt uppmärksammat frånvaron av uranmineral. Ryska forskare, Rozhkova et al., 1958, tillskrev detta förhållande vissa fysikaliskt kemiska egenskaper hos uran, nämligen egenskapen att lätt adsorberas på olika material i sedimentära bergarter. Som "carriers" för uran fann de, förutom organiskt material, några i sediment allmänt uppträdande material, nämligen kalciumfosfat, järn- och manganhydroxider, aluminiumhydroxid, lermineral. Vid försök i laboratorieskala fann de adsorptionskapaciteten hos olika i sediment naturligt förekommande material bero dels på egenskaper hos materialet, dels på omgivningens fysikaliskt kemiska egenskaper.

Egenskaper hos materialen som påverkade uranadsorptionen var materialets art, specifika yta och z-potential.

De egenskaper hos omgivningen som var av betydelse för uranankringens storlek var dess red.-ox. potential, pH och omgivande jonslag.

Vid jämförelse av adsorptionskapaciteterna hos några naturligt uppträdande substanser fann de vid extraktion ur uranylsulfatlösningar av olika halt stora olikheter mellan materialens förmåga att adsorbera uran. Högst var adsorptionskapaciteten hos lignit (11,8% UO_2). Hos huminsyror fann de halter upp till 1.92% UO_2. Lägst var adsorptionskapaciteten hos koks, upp till 0,032%.

Graden av adsorption var således beroende av graden av metamorfism hos det kolhaltiga materialet. Hos fosforit fann de upp till 3,0% UO_2 och hos järnhydroxider upp till 3,4% UO_2. Lermineral har på grund av sin stora inre yta, uppkommen genom deras skiktade struktur, en stark adsorptionsförmåga på kat-joner. Den kan vara av varierande storlek hos olika lermineral. Vid mätningar av adsorptionsförmågan för uran hos olika lermineral fann Rozhkova och medarbetare, 1958, hos kaolinit maximalt 0,09% U och hos montmorillonit 0,33% U.

Moore, 1954, utförde laboratorieundersökningar för att bestämma den relativa adsorptionskapaciteten hos några naturliga material och andra organiska substanser för uran ur lösningar. Försöken utfördes under lång tid, dels som skakförsök, dels i speciell apparatur ur perkolerande uranhaltiga lösningar. Effektivast var lignit och subbituminöst kol med 98,4% och 99,9% U respektive, medan bituminöst kol och skiffer visade 17 och 21% respektive. Adsorptionen av uran ur lösning minskade alltefter som kolets karaktär förändrades från subbituminöst till bituminöst och antracit. Detta förhållande kunde bero på, att antalet reaktiva atomgrupper avtar vid kolens metamorfism, vilket kunde leda till försämring av kolets adsorptiva förmåga.

Kemisk bindning, jonbyte. Urano-organiska föreningar ur biokemiska nedbrytningsprodukter.--- Med olika slag av i sediment uppträdande organiska substanser bildar uran stabila organiska föreningar. Tolmachev, 1943, visade, att uran kan bindas i kol och skiffer genom kemisk bindning till organiska föreningar.

Huminsubstanser är komplext sammansatta substanser som ingår i jord, torv, kol och skiffer, etc. De karakteriseras bl a av aromatiska strukturer och kvävehalt. På grund av närvaro av reaktiva atomgrupper, som bildar sidokedjor, ss -OH, -COOH, $\geq$CO -NH_2, -OCH_3 finns förutsättningar för deltagande i kemiska reaktioner. Huminsyrors förmåga att reagera med speciellt metaller under naturliga betingelser antyder deras roll i geokemiska processer. De reagerar med Fe, Al, U, Cu, Zn, Mo, Co och andra metaller.

Flaig, 1968, studerade under en lång tid huminsyror på basis av modellföreningar. Det var ej möjligt att i en enda strukturformel sammanfatta deras egenskaper. Förutom oxidationsprodukter av lignin påpekade han, att ett stort antal andra föreningar av fenol- och kinonkaraktär finns bland metaboliska produkter från växter och mikroorganismer.

Szalay, 1954, 1958, 1961, 1969, Breger, 1958, Vine, 1962, visade att speciellt humuskomponenter har en starkt bindande effekt på uran. Bindningsmekanismen visade sig vara en jonbytesprocess.

Manskaya et al., 1956, fann att uran endast under vissa pH-betingelser bildade stabila metallorganiska föreningar med huminsyror och med de närbesläktade fulvinsyrorna. Under pH-betingelser, som motsvarade sura och alkaliska, kunde de nämnda substanserna istället tjäna som transportmedel i naturliga vatten. De nämnda författarna studerade även uranextraktion ur lösningar med hjälp av preparationer av organiska beståndsdelar i sediment. Chitin från svampar och från skal befanns efter upphettning under vissa pH-betingelser bilda stabila föreningar med uran. Återstoder av chitinösa organismer, exempelvis graptoliter, är karakteristiska för vissa oljeskiffrar, särskilt Dictyonemaskiffer. Naumov et al., 1963, fann i ryska ordovociska Dictyonema-sediment, 0,15% U.

Manskaya et al., 1956, studerade även uppkomst av melanoidiner vid upphettning av glykosamin med och utan tillsats av glycin. I sediment uppkommer glykosamin och glycin som resultat av

mikrobiell nedbrytning. Melanoidiner är mörkfärgade kvävehaltiga produkter, vilka anses initiera uppkomsten av huminsyror i naturliga miljöer. De upptäcktes 1912,1913 av Maillard. De har en stor allmän spridning i naturen.

Som resultat av upphettning av glykosamin med glycin i en lösning av uranylsulfat fann Manskaya et al., 1956, att stabila mörkfärgade produkter, vilka band uran, uppkom.

I sediment, både nybildade och äldre, ingår biokemiska produkter från mikrobiell nedbrytning av organiska substanser. Med uran bildar många av dessa sammansatta jonkomplex, vilka kan bidra till metallens förflyttningar inom sedimentet. Med organiska syror, aminer och ketoföreningar kan inre komplex (chelat) uppkomma.

Andra biokemiska nedbrytningsprodukter kan direkt bidra till urans utfällning. Till dem hör återstoder ur nukleinsyror (RNA, DNA), vars fosfathaltiga nuklotider, exempelvis ATP, direkt kan fälla uran ur lösning. (Zajic, 1969).

Sedimentationsmiljöns betydelse för uppkomst av uranskiffer.--- För uppkomst av urananrikningar i marin svartskiffer har de paleogeografiska förhållanden, som existerat under sedimentationstiden, en avgörande betydelse.

I en sammanställning av hypoteser för olika uranfyndigheters genes har McKelvey, Everhart och Garrels, 1956, påpekat, att svartskiffrars sedimentationsmiljö vanligen sammanfaller med fosforithaltiga bergarters. Så är t ex fallet vid uppkomsten av den vidsträckta Phosphoriaformationen i västra USA från permperioden.

Bildningsmiljön för uranskiffer har i allmänhet utgjorts av vidsträckta områden på kontinentala shelfområden.

Uppvällande vatten från större havsdjup, vilka är anrikade på fosfater och nitrater samt metaller uppvärms vid kontakten med kontinentalsocklarna. Lösta substanser, t ex metallhydroxider och fosfater, kan härvid fällas ut, varvid anrikning sker på havsbotten. Anrikning sker också genom organismers upptagande. Efter deras död återbördas närsubstraten till vattnen. Närsubstraten i uppvällande vatten ger upphov till en ofta mycket omfattande vattenblomning med zoo- och phytoplankton. (Brongersma-Sanders, 1948). När dessa efter sin död faller ned på bottnen uppstår en sapropelisk reducerande bottenmiljö med uppkomst av H_2S.

Liknande effekter som de nämnda kan även åstadkommas av näringsrikt vatten, som mynnar ut i en avsnörd bassäng.

Den nära samhörigheten mellan maximal koncentration av uran, olja, sammanlagt organiskt innehåll och sulfider samt koncentration av uranskiffer till avgränsade bassänger eller nära deras sedimentära randzoner antyder, att en reducerande miljö måste vara en förutsättning för urankoncentrationen i skiffer. (McKelvey et al., 1956)

Urans ursprung: Havsvatten, flodvatten, grundvatten.--- Det har allmänt antagits, att uran i marin svartskiffer uppkommer samtidigt med sedimentationen genom utfällning ur havsvatten och adsorption på organiskt material och fosfat.

Rozhkova et al., 1956, drog emellertid efter försök slutsatser om urananrikning i sediment ur grundvatten även efter sedimentationen, under diagenesen. I havsvatten förekommer uran enligt dessa författare som karbonatkomplex vid ett pH på 7-8 och adsorberas ej i detta tillstånd. Adsorptionen blir lägre än ur grundvatten med pH mellan 6-7. Särskilt gynnsam för adsorption av uran är ett pH mellan 5,5 och 6, vid vilket pH uran lätt adsorberas på humussubstanser i torvmossar. I fall där stora mängder uran förekommer i avlagringar av marint ursprung har de sannolikt avsatts ur cirkulerande grundvattenlösningar med pH omkring neutralt eller surt. Grundvatten utgör en reservoar för sekundär avsättning av uran i kol och skiffer. Vid förlängd kontakttid med grundvattnet kan under nämnda betingelser även vid låga halter anrikningar uppkomma.

Glebov, 1941, och Strøm, 1948, anser, att uran kan härstamma från närliggande terräng, särskilt under perioder, när kemisk vittring varit rådande. Detta är ett skäligt antagande, om avsättningsområdet utgjort en avgränsad bassäng. Detta kan ha varit fallet vid uppkomst av överkambrisk alunskiffer, vilken enligt Eklund, 1961, har avsatts i avgränsade bäcken nära en granitisk terräng eller vid urananrikning i norska fjordar enligt Strøm. (McKelvey et al., 1956).

Urans samband med några i marin svartskiffer ingående grundämnen.

Organiskt kol och karbonatkol.--- I marin svartskiffer har uran i flera utländska undersökningar, främst amerikanska, visat sig ge rätlinjiga relationer till halten organiskt kol. /Beers och Goodman, 1944, Beers, 1945, Russel, 1945, Burton och Sullivan, 1951, Bates och Strahl, 1958, Bloxham, 1964). En väsentlig del av denna undersökning har därför ägnats åt urans relationer till det organiska materialet i skiffer, kerogenet, samt åt tolkningen av sambanden i skiffers bergartsmaterial. Försök att isolera den organiska komponenten genom utlakning av mineralbeståndsdelarna har utförts.

Vine et al., 1958, fann att det organiska materialet i sin helhet knappast kunde vara avgörande för urananrikning i bergarter med organiskt innehåll. Det organiska innehållet i marin svartskiffer är sammansatt av varierande mängder av humus- och sapropelbeståndsdelar. I allmänhet överväger andelen sapropel. Dessa två material har en definitionsmässig åtskillnad. Humussubstansernas ursprungsmaterial var landväxter. Deras återstoder i sediment är vanligen syrerika. Ursprungsmaterialet i sapropel är alger, sporer, pollen, lipider och proteiner (väterika växt- och djuråterstoder). Av humussubstanser uppkommer under åldrande vattenlösliga huminsyror. Av sapropel bildas vid åldrande och metamorfos bituminösa substanser, exempelvis petroleum. Dessa är lösliga i koldisulfid och organiska lösningsmedel. För

urananrikning ur vatten var emellertid speciellt humuskomponenten av betydelse. Denna kunde binda 10 gånger mer uran än sapropelkomponenten, emedan humussubstanser har en i hög grad adsorberande inverkan på uran. Detta var emellertid ej fallet med sapropelmaterialet. Vine et al., 1958, ansåg vidare, att om urananrikning i sediment enbart vore en följd av kemiska och adsorptiva processer, borde uranhalterna i svartskiffer variera enbart med humuskomponenten och icke, vilket iakttagits, med den totala bitumenhalten eller det totala organiska innehållet. Andra förhållanden, t ex fysikaliskt-kemiska, kan därför vara avgörande för urankoncentrationen.

Fosfor.--- En del fosfathaltiga sediment innehåller ansenliga kvantiteter uran. Fosfathaltiga sediment avsätts under flera olika betinglerser i skiftande miljöer. En del avsätts i havet under reducerande betingelser i närvaro av organiskt material.

Ca-fosfat kan också fällas ut i närvaro av $CaCO_3$ (Twenhofel, 1939). Fosfatnoduler bildas på havsbotten längs kuster utsatta för snabba och ansenliga temperaturförändringar på djup från 300-900 m. Sådana noduler ingår i många kalkstenar och svarta skiffrar.

Enligt McKelvey och Nelson, 1950, hade alla marina fosfatformationer, som undersökts intill tiden för deras rapport, befunnits innehålla avsevärda mängder uran. Fosfaten liknar svartskiffer så till vida, att de är tunna och har avsatts under lång tid. Deras avsättningsmiljö var sannolikt längs kanter av kontinentalshelfer, där uppstigande fosfatrikt vatten uppvärms och partialtrycket av koldioxid minskar. Det förefaller troligt, att uran är bundet i fosfatmineral, så till vida som det inte kan separeras med fysikaliska metoder. Det är troligt, att uran substituerar för kalcium i fosfatmineral. Närvaro av oganiskt material i reducerande miljö bidrar till adsorptionen av uran i kolhaltiga och oorganiska sediment och det organiska materialet kan således bli en faktor i urans koncentration i fosfathaltiga sediment. Närvaro av karbonatjon hindrar däremot avsättning av uran i fosfatsediment.

Davidson och Atkin, 1953, samlade ett omfattande material av fosfathaltiga prover från hela världen. De rapporterade, att uranhalterna varierade från 10-1500 ppm uran och fann, att uran var likformigt fördelat i bergarterna. Även biologiskt bildat fosfat höll ansenliga uranhalter. Fiskrester var anmärkningsvärt höga, upp till 0,55% U_3O_8.

Svavel, kisel.--- Anrikningar av organiskt material i skiffrar är vanligen förbunden med närvaro av pyrit. Bates och Strahl, 1958, erhöll för Chattanooga-skiffer positiv korrelation mellan uran och pyrit i skiffermaterial. Uran var emellertid ej bundet vid pyrit. Ett av Bates och Strahl, 1957, framställt koncentrat var endast svagt radioaktivt. Ett negativt samband kunde påvisas i material från Chattanooga-skiffer mellan uran och silikatmineral, järnoxid och karbonatmineral.

Enligt McKelvey och Nelson, 1950, går sandiga inlagringar parallella med avtagande uranhalter.

Kerogenet i alunskiffer.

Skifferkerogenets kemiska och termiska egenskaper.--- Salomonsson, 1951, utförde undersökningar över skifferkerogenets kemiska och termiska egenskaper. (Kvarntorpsskiffer). Tidigare har Holmberg, 1924-1925, utfört liknande undersökningar över olika alunskiffrar och kolm, främst i syfte att studera oljeinnehåll. Kerogenet utmärkte sig i kemiskt avseende för sin resistens mot kända oorganiska och organiska lösningsmedel.

Vid oxidation i salpetersyra erhölls emellertid förutom olösliga och flyktiga substanser mörkfärgade oxidationsprodukter, vilka var vattenlösliga. Dessa om huminsyror påminnande substanser kallades skiffersyror. Salomonsson, 1951, fann Kvarntorps-kerogen vara sammansatt av:

C	67,5 %
H	7,35 %
N	0,89 %
S	7,20 %
O	16,96 %

I kerogenet ingick växlande mängder substanser som kunde bilda olja (bitumen), kerogen A och huminliknande beståndsdelar (skiffersyror), kerogen B. De olika typerna av kerogen kunde åtskiljas med termiska metoder. Kerogen A förflyktigades under sönderdelning vid termisk pyrolys vid temperaturer upp till 350°C. Kerogen B förflyktigades först vid temperaturer över 400°C under avspaltning av gasformiga produkter och uppkomst av polymerisat, vilka avspaltades först vid 800°C. Kerogen A var i huvudsak av alifatisk karaktär. Kerogen B var ett kondensat av aromatisk natur. Ingendera av komponenterna kunde extraheras ur skiffer med lösningsmedel utan att den oorganiska komponenten angreps. Humindelen var starkare företrädd i Billingenskiffer än i Närke-skiffer. I kolm ingick i den organiska substansen så gott som uteslutande huminmaterial.

Skifferkerogenets ursprung.--- Bone et al., 1930, har påvisat, att kerogen från skiffer, som innehåller återstoder av alger, är resistenta vid försök att oxidera materialet i alkalisk permanganatlösning. Salomonsson, 1951, fann ingen påverkan av Kvarntorpsskiffer vid behandling med alkalisk permanganatlösning.

Himus, 1951, har gjort sammanställningar av skifferanalyser från olika algbergarter. Sådana innehåller jämförelsevis hög vätehalt, vanligen större än 7%. Oftast varierar den från 7,15 - 12,8%. Olikheter mellan kol av algursprung och kol härstammande från landväxter ifråga om halter av kol, väte och syre framgår av diagram å fig 1, sid 122, Himus 1951. I kol, som uppkommit av landväxter, kunde man påvisa stora variationer i halterna av de nämnda grundämnena. Detta skulle bero på att vid kolets åldrande gasformiga substanser förflyktigas, så att till slut rent kol (grafit) återstår. I kerogen av algursprung var halterna av kol, väte och syre relativt konstanta och obe-

roende av bergartens ålder. Himus, 1951, fann genom jämförelse med kemiska analyser från recenta alger att enbart vätehalten från alger ej kunde ha gett upphov till den höga vätehalten i skifferkerogen. Han drog därför slutsatser om att kerogen i algbergarter delvis kunde vara av animaliskt ursprung.

Salomonsson fann vidare så stora konstitutionella överensstämmelser mellan skiffersyror och huminsyror från stenkol och brunkol, att han fann det berättigat att anta likheter mellan dessa bergarters och skiffers ursprungssubstanser. Salomonsson angav emellertid, att frågan om vilken grundsubstans, som ger upphov till huminsyror vid oxidation, är omtvistad. Enligt Potoniés teori utgjorde de fasta, organiska mineralen en sammanhängande genetisk kedja:

växter ⟶ torv ⟶ gyttja ⟶ brunkol ⟶ stenkol

Enligt Fischer-Schraders teori, 1932, (senare utvidgad av Waksman, 1938,) skulle emellertid ej hela växtmaterialet utgöra grundmaterial för kolbidlningen utan endast det tämligen resistenta ligninet. Kolbildningen skulle ske via huminsyror:

lignin ⟶ huminsyror ⟶ kol

Övriga växtbeståndsdelar, främst cellulosa, skulle snabbt sönderdelas på biologisk väg. Vid laboratorieförsök har man kunnat framställa "syntetiska" huminsyror ur helt olika organiska substanser. Fuchs, 1931, har ingående jämfört huminsyror ur brunkol med oxidationsprodukter av lignin och funnit stora likheter i fråga om elementaranalys, löslighet, OH-halt, förhållande vid metylering, molvikt och nedbrytningsprodukter. Å andra sidan har Plungian och Ribbert, 1935, gjort motsvarande jämförelse mellan en brunkolhuminsyra och en substans, erhållen ur rörsocker. (Genom dehydratisering med H_2SO_4). De fann därvid samma likheter mellan preparaten som dem Fuchs hade funnit. Det har även hävdats (Enders, 1943), att också äggviteämnen spelar en viss roll vid huminsyrors uppkomst i naturen.

På grund av att huminämnens struktur är synnerligen komplexa har deras utforskande skett långsamt. Tack vare nya fysikaliskt-kemiska metoder (kromatografi, elektrofores, röntgen, elektronmikroskopi, spektrofotometri och infrarödspektroskopi) har nya och intressanta data erhållits beträffande deras egenskaper och struktur.

Av stor betydelse i samband med alunskifferkerogenets ursprung är att huminämnen kan uppkomma i naturen utan att lignin finns närvarande. Enligt Manskaya och Drozdhova, 1968, kan humifiering utan närvaro av lignin äga rum från alger, svampar och bakterier såväl som från deras metaboliska produkter samt från animaliskt material. Till de metaboliska produkterna räknas sönderdelningsprodukter av proteiner (aminer, ammoniak), sönderdelningsprodukter av kolhydrater, fenoler och organiska syror. I den geologiska tidsföljden uppträder lignin först i samband med uppkomsten av landväxter, där det ingår i vedsubstanser. Landväxter dateras från övergångstiden silur - devon. I alunskifferkerogen ingår sannolikt lämningar av både animaliskt och vegetabiliskt ursprung. Det vegetabiliska materialet måste ha utgjort närsubstrat för en i huvudsak av trilobiter

dominerad fauna. I detsamma ingick alger, svampar och mikroorganismer.

Huminsyrornas kemiska egenskaper betingas av de många organiska komponenter, som deltar i deras syntes (Manskaya och Drozdhova, 1968, sid 90), likaväl som från mikroorganismers metaboliska produkter.

Flera huminliknande substanser i naturen har som nämnts bindande effekt på metaller, däribland uran. Bland dem kan nämnas de förut nämnda mörkfärgade melanoidinerna.

Andra kvävehaltiga huminliknande pigment i väster och djur är melaniner. De kan (Scheffer och Ulrich, 1960) innehålla flera olika metaller bundna till syre i en kinongrupp eller till kväve i en heterocyklisk grupp.

Sannolikt katalyserar metallerna både melanoidiners och melaniners syntes av i det förra fallet aminer och sockerarter, i det senare av kinoner.

Uran och många andra metaller kan sannolikt bindas vid flera olika tillfällen under humifieringsprocessen och till olika organiska föreningar. Även efter humifieringen kan bindning av metaller ske genom adsorption och jonbyte.

En plausibel förklaring till uranhalten i överkambrisk alunskiffer kan enligt förf. åsikt vara, att det funnits stora förutsättningar för bildning av olika huminsubstanser genom närvaro av kolhydrater, främst från alger, aminer från nedbrytningsprodukter av bakterier och djurorganismer samt fenolartade mikrobiella nedbrytningsprodukter. Tillgång på olika metaller har katalyserat uppkomsten av exempelvis melanoidiner och melaniner, vilka också på samma gång bundit metallerna.

För huminbildning kan också paleoklimatiska förhållanden ha varit gynnsamma. Under förutsättning av ett fuktigt klimat kan både vittring och humifiering ha gynnats.

Gentemot underkambriska sediment visar sedimenten i överkambrium en ökning av bundet kväve. (Armands, 1972). Hand i hand med ökningen av bundet kväve uppträder vidare en ökning av för organismer viktiga spårelement, Mo och V. En ökning av halten fosfater och halterna av Na och K kan också iakttas.

Kerogenets betydelse för uranfixeringen.--- Ett för denna undersökning viktigt resultat är, att Salomonsson, 1951, fann en betydande andel huminsubstanser i skifferkerogen, speciellt i kolm.

Från Salomonssons resultat har jag gjort nedanstående sammanställning av medeluranhalter i % för Billingen-skiffer, Närkeskiffer och Billingen-kolm och andelen huminsubstanser i % i skifferkerogen från skifferprover härstammande från nämnda områden. (Tabell 1).

	Kerogenkol Tot. %	Bitumenkol %	Huminkol %	U-halt Medelhalt ppm
Närke-skiffer (Lanna)	16,0	12,6	3,4	230
Billingen-skiffer	11,1 10,0	4,8 3,3	6,3 6,7	300
Billingen-kolm	54,7	2,7	52,0	4000

Tabell 1. Andelen huminkol i kerogen från olika skiffrar och kolm samt medeluranhalter i material från resp områden.

Avsätts uranhalterna i de nämnda materialen som funktion av andelen huminkol i % i kerogenet i ett rätvinkligt koordinatsystem, erhålles rätlinjiga relationer mellan uran och kerogenets humininnehåll. Linjens läge genom origo visar på, att uran bundits som metallorganiskt komplex.

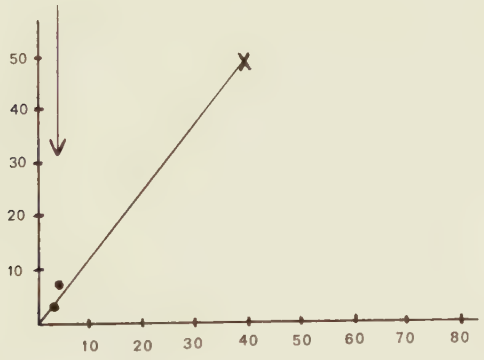


Fig 1. Uranhalter i skiffer och kolm som funktion av andelen huminkol.

I:2 Uranfördelning i alunskiffermaterial.

Tidigare undersökningar.

Bates och Strahl, 1958, beräknade en formel för uranhalten i uranskiffer genom undersökning av 11 formationer från USA och Europa, däribland svensk alunskiffer. Huvuddelen av skiffrarna hade uranhalter, som låg i anslutning till en regressionslinje med formeln:

$$\log/U \times 10^4 + 1/ = 1{,}8081 - 0{,}2045\ /\text{fritt järn}/ - 0{,}0400\ /CO_2/ + 0{,}0140\ /\text{pyrit}/ + 0{,}0465,\ /\text{org.kol}/ - 0{,}076\ /\text{silikat}/$$

I boken Kumlabygden har Eklund, 1961, gjort försök att rekonstruera alunskiffers geologiska historia. På kartan, fig 24, sid 113 ses den sedimentationsmiljö han fann ha kunnat ge upphov till alunskiffer, förutom i Närke och Västergötland, också i Skåne, Oslo-området, Jämtland och Öland. Avsättningsområdet för Närkes och Västergötlands alunskiffrar var en grund havsvik, som från havet i väster fortsatte i nord-östlig riktning mellan det i öster belägna prekambriska urbergsområdet, nuvarande Småländska höglandet, och den i väster belägna Kaledoniska geosynklinalen med begynnande uppveckning. Alunskifferformationens uppkomst började i överkambrium under en transgression och varade perioden ut. Gynnsamt för uppkomst av marina svartskiffrar är som nämnts bl a en stagnant miljö med försvårad genomluftning. Eklund anger vissa geografiska förhållanden, som kunnat gynna uppkomst av stagnation, nämligen en tröskel väster om nuvarande Mösseberg och att avsättningen av skiffer troligen försiggick i grunda bäcken. Tillförsel av näringsämnen kunde ske dels genom floder, som mynnade i viken, dels genom inströmmande tidvatten från havet i väster. När det gällde urans uppträdande anger Eklund, att man redan vid början av 40-talet hade påvisat, att uranet ej var bundet vid kerogenet. Dessa försök har senare bekräftats av försök vid AB Atomenergi. Uranmineral hade ej påvisats. Uran kunde sannolikt uppträda i form av små svarta mineralkorn /uraninit/, som är svåra att identifiera i den mörka skiffermassan.

I alunskiffer är sedan tidigare ett samband känt mellan de bergartsbildande materialens specifika vikter och deras respektive uranhalter. (Peterson, 1967). Detta har sedan uranutvinningen igångsatts i Ranstad utnyttjats vid anrikning av skiffer och kolm i stor skala i den s k sjunk- och flytprocessen. Vid specifikviktsseparation i en särskilt utvald tung vätska innehållande dispergerad magnetit kunde uranutbytets storlek regleras genom förändringar i magnetitpulpens sammansättning. Detta förhållande ger starkt belägg för, att uran i alunskiffermaterial har större samband med det lättare organiska skiffermaterialet än med pyrit och kalk.

För AB Atomenergis räkning har Armands, 1972, utfört litologiska beskrivningar av berggrunden i Ranstad-området. Han har också undersökt elementfördelningen i olika bergartsled i tre

borrkärnor från området. Denna representeras av kemiska analyser på 24 grundämnen. Enligt Armands vilar verkets grovkross på en sedimentpacke på 49 m. Sedimenten, som tillhör kambrium, utgörs i underkambrium av sandsten, i mellankambrium huvudsakligen av lerskiffer och orsten med inslag av glaukonit- och fosforithaltig kalksten och alunskiffer, i överkambrium huvudsakligen av alunskiffer med orsten. Kolm särskildes ej som ett litologiskt material, skilt från alunskiffer. Armands analyserade material i borrkärnorna med vissa litologiska olikheter i provtagningsintervall på upp till 0,3 m. I syfte att studera de av olika element bildade mineralen i skiffer försökte Armands att med hjälp av statistiska metoder, principalkomponent- och faktoranalys, ordna elementen parvis eller gruppvis. Mineralsammansättningen uträknades kvantitativt ur kemiska analyser av olika provtagningsintervaller, efter det att mineralen studerats med röntgen.

Alltefter tillgången på element gavs den beräknade mineralsammansättningen alternativa kombinationer. Matematiskt uttrycktes en grupp elements samband med varandra med egenvektorer. Dessas egenvärden, normerade till procent, angav resp. grupps andel i den totala variationen.

Med faktoranalysen kunde fyra skilda förekomstsätt fastställas för uran:

1. Bindning till autigen fältspat.
2. Bindning till detritusmineralen zirkon och titanit.
3. Tillsammans med pyrit och andra sulfider.
4. Bundet till organiskt kol.

Huvuddelen av uranet är enligt Armands troligen diadockt bundet till autigen kalifältspat av adular typ med låg halt av natrium. Uran skulle härvid ha ersatt natrium i kalifältspaten. Reaktionen skulle ha skett på relativt stort djup och i alkalisk miljö. Uran skulle härvid ha förelegat som fyrvärt U^{4+} och skulle ha kunnat inträda i fältspatgittret på grund av likhet i jonradie med Na.

I en reducerande stagnant miljö föreligger uran sannolikt i ytterst låga halter som U^{4+}. Enligt Garrels, 1955, är nämligen dissociationskonstanten för reaktionen:

$$UO_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons U^{4+} + 4\,/OH/^-$$

vid 25° och 1 atm. endast 10^{-52}.
I en miljö, som motsvarar normala grundvatten med Eh-värden mellan + 0,2 till + 0,4 är uranyljonen, UO_2^{2+}, 10^{25} - 10^{37} gånger så allmänt förekommande som U^{4+}- jonen. Endast under sura reducerande betingelser kan U^{4+}- jonernas aktivitet nå motsvarande storleksordning som uranyljonernas eller högre. Reducerande förhållanden är emellertid i naturen vanligen förbundna med alkalisk miljö. I den miljö, som borde ha förelegat vid urans inträde i fältspat, torde det under förutsättning av rena vatten ha varit huvudsakligen i olöslig form, som UO_2 och $UO_2/OH/_2$, vilket borde göra inträde i fältspat omöjligt. De i naturen förekommande vattnen innehåller emellertid jonslag, som kan binda

uran i komplex till större joner, vilket också torde omöjliggöra urans inträde i fältspatgittret. Sådana komplexbildande joner är:

$/CO_3/^{2-}$, $/SO_4/^{2-}$, $/PO_4/^{3-}$ och F^-.

Förutom de nämnda negativa jonerna bildar uran även genom hydrolys komplexa hydroxider av formen $UO_2/OH/^+$, vilka har tendens, att lagra sig i större sammanhängande molekylkomplex. Karaktären och omfattningen av komplexbildningen i naturen är emellertid beroende av flera olika betingelser, som kan vara starkt växlande, såsom de olika jonernas aktivitet, Eh- och pH-förhållanden. Detta bl a gör urans löslighetsförhållanden i naturen svåröverskådliga. (Dybeck, 1962).

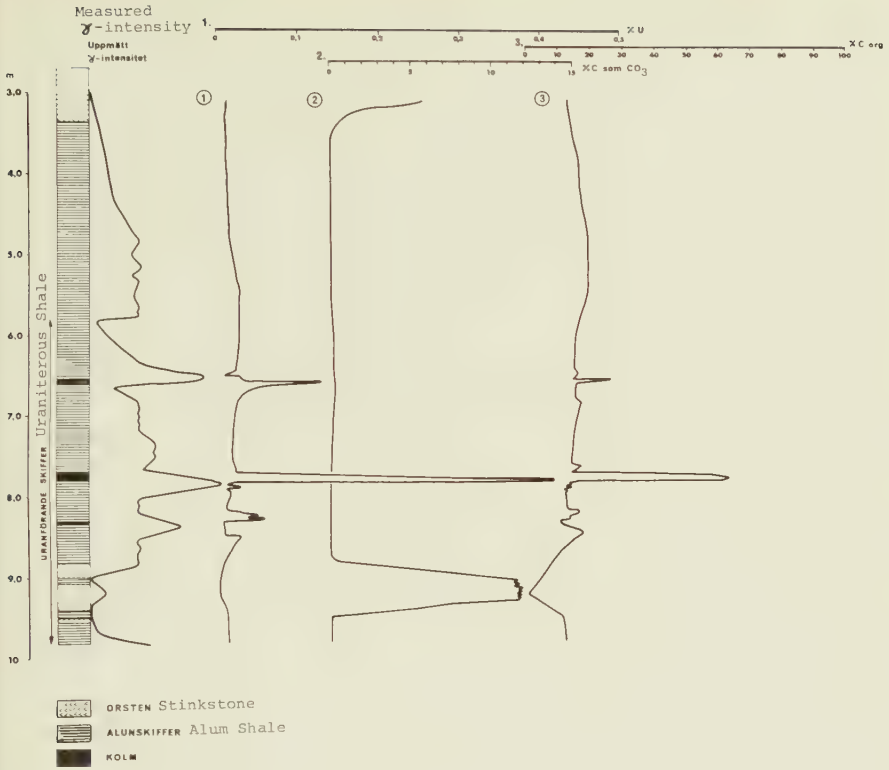
Det kan vidare ifrågasättas, om Armands samband mellan U, Na och K varit tillräckligt starka för att tillåta de bedömningar av urans uppträdande som gjorts. Det starkaste sambandet (0,8 U, 0,8 Na, 0,5 K) upptar nämligen endast 1,48% av den totala variationen. (Armands, 1972, sid 86, F_{12}). Den första egenvektorn, vilken upptar 32,4% av den totala variationen, har ett mindre starkt uttalat samband mellan kalium, natrium och uran. (0,6 K, 0,1 Na, 0,3 U).

Enligt min mening föreligger en viss kovariation mellan U, Na och K, men den upptar ej huvuddelen av den totala variationen. Om uran förekommer i fältspat, torde det vara i ytterst små mängder, och ej i utbytespositioner gentemot kat-joner. Fältspatens kat-jonutbyteskapacitet är nämligen låg. (Carroll, 1959). Picciotto, 1950, anger, att uran i fältspat av magmatiskt ursprung är löst bundet till kornytor eller till kristallografiska diskontinuitetsytor som accesoriska inneslutningar. Bindningsmekanismen är ej närmare känd, men adsorption av uran på spaltytor och i korngränser torde kunna spela en roll. Uran kan vidare vara bundet i fältspat i ytterst små mängder löst i organiskt material. Ett sådant uppträdande torde sakna betydelse för uranfördelningen i stort i alunskiffer.

I:3 Uranfördelningen i en borrkärna från Ranstad.

Litologi.--- Vid denna undersökning använde jag en borrkärna från Ranstadsområdet från östra dagbrottsgrenen med beteckningen DBH 5 Ö 539, 70. Borrkärnan utgör ett 9,81 m långt bergartsprov. (Fig. 2). Sammanlagt ingår 5,97 m alunskiffer med kolm, 1,14 m orsten och 2,69 m kalksten. Av alunskiffern är de övre 2,42 m icke brytvärda på grund av låg uranhalt. Tillsammans med den ovanliggande kalkstenen och orstenen måste dessa skikt bortföras för att göra den brytvärda undre uranskiffern - i borrkärnan omfattande 3,5 m - tillgänglig. Orstenen är fördelad på flera skikt. Det närmast ovanpå alunskiffern är mäktigast och omfattar 0,68 m. Det tillhör en av större sammanhängande orstensbankar. I de undre delarna interfolierar tre tunnare orstensskikt med alunskiffern.

Kolmen bildar i alunskifferns undre delar tre interfolierande skikt, av vilka det mellersta är mäktigast, ca 5 cm. Dessa



Borrprov av överkambrisk alunskiffer från Ranstadsområdet.

Fördelning av 1. U 2. C_{CO_3} 3. $C_{org.}$ i resp. bergarter.

Urans fördelningskurva avspeglar variationer i havsdjupet vid alunskifferns sedimentation, så att maximala djupförhållanden kännetecknade kolmbildningen och minimala orstenens uppkomst.

De tre tunna kolmlagren avspeglar tre successiva transgressioner, av vilka den mellersta var intensivast.

Bore core of Upper Cambrian alum shale from the region of Ranstad.

Distribution of 1. U 2. C_{CO_3} 3. $C_{org.}$ in each rock.

The distribution patterns of uranium reflect variations in the water depth during sedimentation, the maximum depth coinciding with the deposition of the kolm, the minimum with the formation of stinkstone.

The three thin beds of kolm reflect successive transgressions of which the intermediate was the most intensive.

skikt har troligen en större sammanhängande horisontell utbredning, emedan den nyss nämnda fördelningen är representativ för hela Ranstadsområdet.

Metoder.--- Vid undersökningen har kemiska och statistiska metoder använts. Urans samband med $C_{org.}$, C_{CO_2}, Na, K, Ca, Si, P och S har studerats med hjälp av kvantitativa kemiska analyser. K, Ca, Si och U bestämdes med röntgenfluorescens utförd på gjutna glasliknande plattor erhållna genom smältning av prov tillsammans med natriumtetraborat och litiumkarbonat. För analysen användes Philips spektrometer, PW 1540, 1050/25 med W-rör. Analyskristaller: LiF och EDDT. (Teder och Tydén, 1966). Kemiska kontrollanalyser har utförts: K fälldes dels med överklorsyra, dels med natriumtetrafenyloborat. Även flamfotometri efter uppslutning med HF i teflonklätt tryckkärl kom till användning. Ca fälldes som oxalat, Si efter rykning med $HClO_4$. U bestämdes efter extraktion av provlösningen med TBP med ^{4}fotokolorimetri eller med fluorimetri i anslutning till extraktion med hexon i $Al(NO_3)_3$ miljö. Fosfor bestämdes titrimetriskt efter separation av fosfomolybdat i närvaro av kinolin.

Svavel bestämdes jodometriskt efter förbränning med påslag av tenn. Kontroll utfördes med röntgenfluorescens på briketter pressade av pulveriserat prov plus cellulosa (4:1). Halten totalkol bestämdes med förbränningsanalys i syrgas vid 1200°C följd av gravimetrisk bestämning efter upptagning i askarit (asbest + NaOH). Halten karbonatkol bestämdes likaså gravimetriskt efter utdrivning av CO_2 med H_3PO_4 1:1. Skillnaden mellan dessa bestämningar angavs som organiskt kol. Halten lättflyktig organisk substans bestämdes med en specialbyggd apparatur genom avgasning i argonatmosfär och absorption av svavel i bikromatsvavelsyra. (Tydén, 1972).

Uranfördelning.--- Vid undersökningen av uranfördelningen i borrkärnan använde jag provtagningsintervall på ca 2-3 cm längd. En preliminär approximativ uranfördelning erhölls genom uppmätning av uranskifferns γ-intensitet. Denna fördelning lades till grund för det noggrannare kemiska analysarbetet. Karakteristiskt för uranfördelningen i alunskifferzonen är en i hela zonen likartad uranfördelning med endast smärre variationer kring en medelhalt. Vid övergång till kolm och orsten bryts denna fördelning tvärt, i förra fallet under uppkomst av uranmaxima, i senare av minima. I den undersökta borrkärnan varierade uranhalterna så, att de i orsten befanns ligga mellan 0,003 och 0,023%, i kolm mellan 0,128 och 0,416% och i skiffer mellan 0,013 och 0,090%. Som tidigare nämnts är medelhalten av uran i alunskiffer ca 0,030%. Här kan nämnas, att medelvärdet för uranhalterna i orsten i 20 från nuvarande dagbrottet slumpvis utvalda prov var 0,0076%. Medelvärdet för uranhalterna i 18 från dagbrottet slumpvis uttagna kolmprov var 0,496%. I ett enstaka prov var uranhalten i kolm 0,7%.

I stort fanns inom varje material stora variationer i uranhalter. Dessa synas inom hela skifferformationen utan gräns övergå i varandra, ehuru inom alunskiffern stora delar har en likartad uranfördelning.

Fördelning av organiskt kol och karbonatkol i den undersökta borrkärnan.--- Mot varje urananalys svarar ett analysvärde på organiskt kol och karbonatkol. På fig 2 är förutom uranfördelningen halterna av organiskt kol och karbonatkol avsatta. Som synes motsvarar den kurva som fås av kolfördelningen de stora dragen av uranfördelningen. Båda dessa fördelningar visar de lägsta halterna i orsten. Halterna ökar i alunskiffer och når sina högsta värden i kolm. I orsten varierade halterna av organiskt kol från 0,7-13,2%, i alunskiffer från 10,8-25,5% och i kolm från 25,5-71,0%. Av de tre kolmskikten har det mittersta och tjockaste samtidigt de högsta uranhalterna i borrkärnan.

I karbonathaltiga sediment är uranhalterna i allmänhet låga. (Tatsumato och Goldberg, 1958).

I den undersökta borrkärnan var karbonatkolhalten i kolm $< 0,1\%$. I alunskiffer låg halterna mellan 0,1 och 0,5% och i orsten uppmättes värden mellan 5,6 och 11,7%. Ett tydligt negativt samband mellan karbonathalter och uranhalter existerar således i de undersökta bergarterna i alunskiffer.

Urans löslighetsförhållanden i karbonhaltig marin miljö.--- Enligt Krumbein och Garrels, 1952, är lösligheten av Ca-karbonat i havsvatten beroende av dess pH. Vid pH-värden lägre än 7,8 är karbonatet lösligt, över detsamma fälls karbonat ut. Vid sådana svagt alkaliska betingelser som är rådande vid kalkutfällning har uranyljoner en tendens att bilda komplex med negativa joner, speciellt karbonatjoner. I den miljö, som kännetecknar karbonatutfällning föreligger uran vid stark koncentration av karbonatjoner till största delen som uranylkarbonatkomplex och förblir i lösning.

Uranhaltens beroende av halten organiskt kol. Statistisk analys.--- Analysmaterialet utgjordes, när det gällde skiffer, av prover ur borrkärna Ö 5 539 70 samt för kolm och orsten av ytterligare material, bestående av slumpvis utvalda provbitar från dagbrottet. För skiffer var antalet analyser 22, för kolm 17 och för orsten 22. I materialet har sambandet mellan halten totalt organiskt kol och uran undersökts. Analysmaterialet har databehandlats av AB Atomenergis datacentral i Studsvik enligt ett speciellt, för denna typ av analyser utformat dataprogram för beräkning av korrelationskoefficienter med konfidensintervall. Analysmaterialet har dels behandlats var för sig i resp bergartsmaterial, dels med kolm och skiffer tagna tillsammans. Programmet ger en linjär anpassning till regressionslinjer enligt ekvationerna:

$$y = A + Bx \text{ och } x = C + D\,y$$

där x = halten C_{org} i % och y = halten U i %, samt medelvärden och standarddeviationer, X_m, S_x och Y_m och S_y.

Resultaten sammanfattas i tabell 2 och fig 3.

Korrelationskoefficienten, r, är i kolm signifikant med värdet 0,98.

I enbart skiffer och orsten fanns ej något signifikant samband. Skifferanalysernas medelvärde för uran, $Y_m = 0,030$ och för C_{org}.

X_m = 14,38 kan på diagram, fig 3, ses utgöra en punkt på regressionslinjen för kolm.

Korrelationskoefficienten för regressionslinjen med de sammanslagna analyserna var r = 0,99.

Att samvariation saknas mellan uran och kol i orsten men däremot är mycket markant i skiffer och kolm tagna tillsammans är sannolikast en följd av orstenens mycket högre karbonatkolhalt, 5-10%.

I kolm var karbonatkolhalten mindre än 0,1%, i skiffer mindre än 1%.

Enligt Szalay, 1964, beror bindningen mellan metaller och huminämnen i torv på utbyte av metaller mot vätejoner i karboxylgrupper. Jonbytesprocessen är reversibel med en geokemisk anrikningsfaktor för UO_2^{2+} av storleksordningen 10.000:1.

I torv fann Szalay, 1964, en maximal jonbyteskapacitet på 2-3 mg-ekv. UO^{2+}/g.

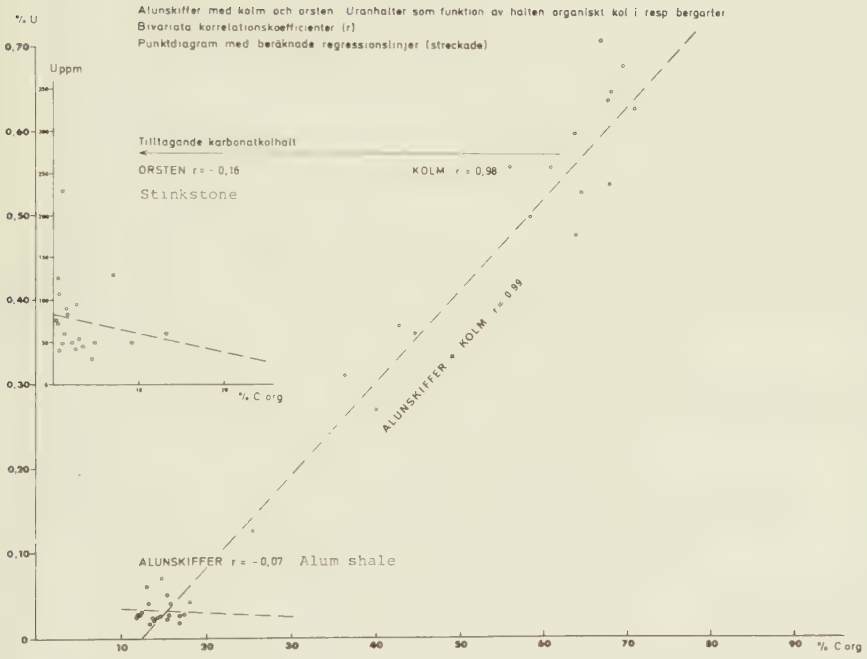
Om man antar, att kolmprover som analyserats vid undersökningen och visat sig innehålla omkring 70% organiskt kol i det närmaste är rent kerogen, framgår, att detta anrikat ca 0,8% UO_2^{2+}, d v s ca 0,06 mg -ekv. UO_2^{2+}/g kerogen.

Man vet, att urananrikningens storlek bl a är beroende av det organiska materialets karaktär. Med säkerhet har utgångsmaterialet till huminsubstanserna i alunskiffer och kolm, som nämnts i annat sammanhang, varit ett helt annat än i torv och lignit, vilka innehåller återstoder av vedartade substanser från högre växter. Såvitt man vet var sådana ännu ej kända från kambrium.

Fördelning av natrium, kalium och uran i skiffermaterial.--- Undersökning av det geokemiska sambandet mellan Na, K och U har utförts i syfte att erhålla en approximativ indikation på elementens samband och erhålla underlag för jämförelser med Armands resultat. (Tabell 3).

Antalet analyser är endast en bråkdel av det som Armands använt vid statistisk analys av sambanden mellan olika element. Analysmaterialet är emllertid mer representativt för uranskiffer, så till vida att det innehåller kolm.

Analysmaterialet härstammar dels ur en borrkärna (Ö 5 539 70) dels från lösa stycken hämtade från Ranstads dagbrott.



g. 3. **Uranhaltens beroende av organiskt kol och karbonatkol i alunskiffer med närbesläktade bergarter.**

Dependence of the content of uranium on the contents of organic carbon and Ca carbonate in the alum shale with associated rocks.

Tab. 2 ERHÅLLNA DATA VID KORRELATION. x = % $C_{org.}$ y = % U.

Bergartsmaterial	r_o	r	r_l	A	B	C	D	X_m	S_x	Y_m	S_y
Orsten	- 0,55	- 0,16	0,29	$0,82 \times 10^{-2}$	$-0,22 \times 10^{-3}$	3,86	-114,23	3,00	3,25	0,0075	0,0045
Alunskiffer	- 0,49	- 0,07	0,37	$0,38 \times 10^{-1}$	$-0,50 \times 10^{-3}$	14,662	- 9,34	14,38	1,90	0,0306	0,0139
Kolm	0,85	0,95	0,98	-0,135	$0,112 \times 10^{-1}$	16,880	79,72	56,81	13,69	0,501	0,162
Alunskiffer + kolm	0,98	0,99	0,99	-0,127	$0,110 \times 10^{-1}$	12,081	88,30	33,66	23,24	0,241	0,260

r_o = undre konfidensgräns (95 %) för korrelationskoefficienten

r = korrelationskoefficienten

r_l = övre konfidensgräns (95 %) för korrelationskoefficienten

x_m = medelvärdet av x

S_x = standarddeviationen för x

Analogt för Y_m och S_y.

Material	Borrkärna nivå	Na_2O %	K_2O %	U %
Orsten	3,10 - 3,12 m	0,010	0,69	0,013
	4,80 - 4,82 m	0,038	4,33	0,018
	9,80 - 9,82 m	0,13	4,86	0,015
Lösa stycken		0,01	0,24	0,0055
		0,01	0,046	0,0126
		0,01	0,01	0,0072
Alunskiffer	7,85 - 7,87 m	0,21	4,65	0,013
	8,18 - 8,20 m	0,17	4,46	0,040
	8,20 - 8,23 m	0,15	4,46	0,050
	8,27 - 8,29 m	0,16	4,60	0,022
Kolm		0,072	1,70	0,27
Lösa stycken		0,110	2,10	0,37
		0,089	1,75	0,56
		0,048	1,27	0,72

Tabell 3. Fördelning av natrium, kalium,och uran i alunskiffers bergartsmaterial.

Ehuru analysmaterialet är för litet för att tillåta statistisk behandling med regressionsanalys, kan man emellertid när det gäller alunskifferproven se, att uranhalterna varierar från 0,013 till 0,050% U.

Denna stegring av uranhalterna nära nog fyra gånger motsvaras av relativt likartade halter av natrium och kalium. I kolm motsvaras en tredubbling av uranhalterna ej av förändringar i samma riktning hos halterna K och Na.

Fördelning av uran och fosfor i borrkärna.--- Eftersom man i uranhaltiga skiffrar funnit samband mellan uran och fosfor exempelvis i den miocenska nodular-skiffern från Californien (Burton och Sullivan, 1951) och i skiffer från Tåsjö (Andersson, 1971), har några kemiska analyser utförts på fosfor och uran.

Borrkärnan (6 V 930/69) tillhörde ett tidigare av Civilingenjör O Landström AE undersökt material. Den var vid provtagningen uppdelad i provtagningsintervall på 10 cm.

Proven hänförde sig i litologiskt hänseende till skiffer och kolm.

Borrkärna m	% U	% PO_4
2,35 - 2,45	0,0180	0,208
3,15 - 3,25	0,0299	0,201
3,65 - 3,75	0,185	0,181
3,75 - 3,85	0,0652	0,196
4,15 - 4,25	0,0379	0,238
5,35 - 5,45	0,204	0,184
5,55 - 5,65	0,0325	0,226

Tabell 4. Uran- och fosfatfördelning i borrkärna.

Medan uranfördelningen inom 3 m av borrkärnan varierade från 0,018 till 0,204% U, visade PO_4-halterna inga nämnvärda variationer. Halten fosfat var i det närmaste konstant, 0,2%.

Det förefaller således klart, att uranfördelningen vid kemiska analyser ej påverkas av fosfatfördelningen.

Mikrosondundersökningar har emellertid visat, att fosfor föreligger koncentrerat såsom apatit i mikroskopiska inneslutningar. Det finns också disperst utspritt över hela skiffermassan. I de apatithaltiga inneslutningarna finns uran i koncentrationer vars storlek påverkas i hög grad av det organiska innehållet i skiffer och kolm, således av det omgivande sedimentets karaktär. Mikrosondundersökningarna har också visat, att man ej av kemiska analyser kan vänta sig att få fram urans beroende av fosfor. I kolm är nämligen apatithalterna i inneslutningar mycket låga i jämförelse med inneslutningar i skiffer. (Del II, sid 81). Det har också vid mikrosondundersökningar framgått, att fosfatanrikningar utan uran existerar.

Fördelning av lättflyktig organisk substans.--- Bituminösa substanser avgår under pyrolys vid låg temperatur. Några enstaka pyrolysförsök vid 50-60°C gav följande resultat:

Kolm (- 9 mm)	0,60%	räknat	som	C	Avgasning, dygn	26,5
Alunskiffer (- 0,75 mm)	0,026%	"	"	"	"	3,5
Orsten	0,024%	"	"	"	"	1,5

Munthe et al., 1928, ansåg att det bituminösa materialet i Billingenskiffer genom påverkan av temperaturstegringar i samband med framträngande diabas kunde ha destillerats av.

Förhållandet var enligt dessa författare annorlunda än i Närke- och Kinnekulleskiffer, där motsvarande värden för oljehalt var ca 5-8%.

Salomonsson, 1951, fann emellertid - som nämnts tidigare - att det organiska materialet i Billingenskiffer var rikare på huminliknande substanser än Närke- och Kinnekulleskiffer.

Huminliknande substansers närvaro i bergartsmaterialen kan, som nämnts tidigare, ha varit den primära orsaken till uran-anrikning. Salomonssons analysmaterial på fördelningen mellan huminliknande substanser och bituminöst kol är emellertid mycket litet. Ytterligare analyser borde kunna bidra till kännedom om urans uppträdande inom Närke-Billingenområdet.

Karakteristiskt för Kvarntorp-skiffer är en gulbrun färg på kerogenet, förorsakad av vax- och fettartade substanser. Billingenskiffer och kolm har i överensstämmelse med deras högre humininnehåll ett brunt till svart kerogen.

Fördelning av kisel och sulfidsvavel. Samband med uran.--- Variationerna i halterna av kisel- och sulfidsvavel undersöktes i 5 st prover av vardera kolm, skiffer och orsten. Halten SiO_2 varierade i orsten från 0,84-27,5%, i skiffer från 27,6-43,5%, i kolm från 11,2-48,6%.

Halten sulfidsvavel varierade i orsten från 0,1-2,8%, i skiffer från 2,7-5,5% och i kolm från 0,6-5,1%.

Inom varje material fanns således stora variationer i halterna av både kisel- och sulfidsvavel. Halterna var överlappande.

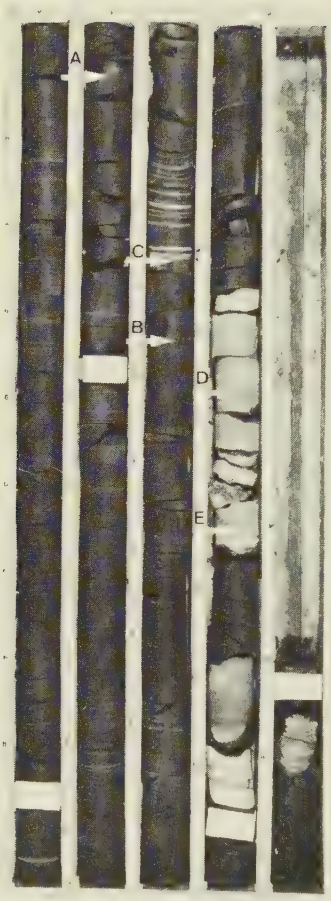
Anknytningar till uranfördelningen saknas både inom varje material för sig eller om analyserna sammanslås.

Mikrosondundersökningar från skiffer visar när det gäller pyrit en viss anrikning av uran i pyrithaltiga kantbildningar omkring apatitkorn.

Mikrosondundersökningar visar för övrigt inte några existerande anrikningar av uran i samband med uppträdande av kiselmineral.

Isolering och optisk undersökning av skifferkerogen.--- Från alunskiffer, kolm och orsten isolerades genom en långsam utlakning under tre veckor huminliknande återstoder. De vi utlakningen av mineralbeståndsdelarna använda syrorna utgjordes av saltsyra, fluorvätesyra och salpetersyra.

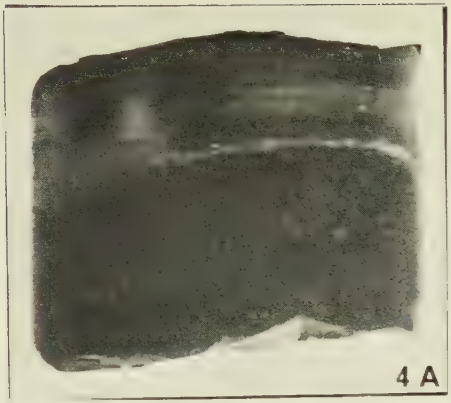
De huminliknande återstoderna hade mikroskopiska strukturdrag, vilka studerades med scanning elektronmikroskopi. Det fanns vissa strukturella olikheter mellan materialet från kolm, skiffer och orsten såtillvida att materialet från kolm var mest finstrukturerat, materialet från orsten minst. Återstoderna från kolm var till färgen gråsvarta och grafitartade, medan återstoderna från skiffer och orsten var mörkbruna och huminliknande. Det var emellertid förenat med svårigheter att ge återstoderna anknytning till vare sig växtmaterial eller animaliskt material.



		sp.v. sp.gr. g/cm^3	U-halt Uranium co… %
4 A	Kolm	1,56	0,416
4 B	Normal alunskiffer Ordinary alum shale	2,26	0,027
4 C	Alunskiffer med ränder av kryptokristallin kalcit, kvarts, fosforit och silikatmineral Alum shale with strings of cryptocrystalline calcite, quartz, phosphorite and silicate minerals	2,45	0,0195
4 D	Tät kryptokristallin orsten Dense cryptocrystalline stinkstone	2,61	0,002
4 E	Stänglig orsten Fibrous stinkstone	2,65	0,004

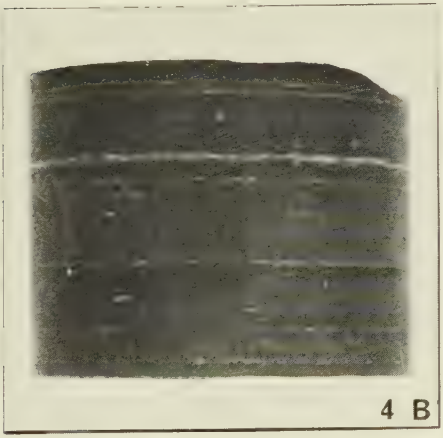
Fig. 4 Samband mellan specifika vikter och uranhalter i borrkärna av alunskiffer. Lådan innehåller ett 3,6 m tjockt skikt alunskiffer, som interfolierar med tre tunna kolmskikt och tre orstensskikt.
Höger: specifika vikter och uranhalter i enskilda 5 cm provbitar av:
4 A Kolm
4 B-C Alunskiffer
4 D-E Orsten

Relationship between specific gravities and uranium contents in a bore core from alum shale with kolm and stinkstone.
The box contains a layer of alum shale of 3,6 m, interleaving with three th… layers of kolm and three beds of stinkstone.
In the top right-hand corner: Specific gravities and uranium contents in individual 5 cm samples of:
4 A Kolm
4 B-C Alum shale
4 D-E Stinkstone



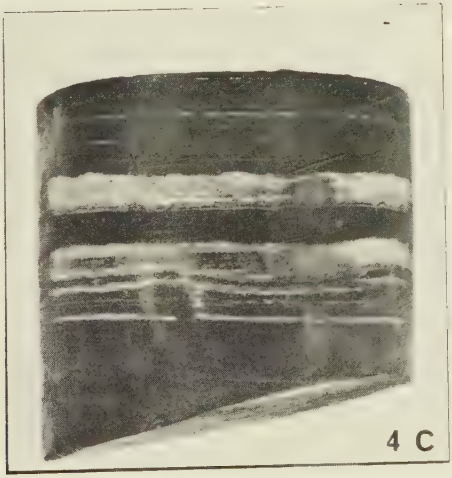
4 A

4 D



4 B

4 E



4 C

I:4 Sammanfattning och diskussion.

Undersökningen av uranfördelningen i en borrkärna genom den överkambriska alunskiffern visar, att de stora dragen av densamma påverkats av det fördelningsmönster, som de litologiskt skilda bergartsmaterialen visar. Av avgörande betydelse för de litologiska variationerna liksom för uranfördelningen har varit de rådande paleoekologiska förhållandena vid alunskifferns avsättning främst bottenvattnets kemiska sammansättning, red. ox.-förhållanden och pH. Variationer i desamma har satt spår både i bergartsmaterialets karaktär och urans närvaro eller frånvaro.

Alunskifferformationen antas ha bildats under transgression över Mellansverige av Västerhavet vid början av överkambrium. De viktigaste paleogeografiska förändringarna torde ha bestått i förändringar i bottendjupet. Efter flera smärre transgressioner varvid vattendjupet var som störst vidtog en långsam regression under det att vattnet blev grundare. Kolmbildningen synes ha ägt rum under tre transgressioner åtföljda av regressioner. Av dessa har den mellersta varit intensivast. Under dessa var bottendjupet som störst med svag syretillgång, vilket resulterade i stagnation med H_2S-haltigt bottenvatten. Under uppkomsten av orstensbankarna vår vattendjupet grunt och oxiderande förhållanden rådde. Detta ledde till uppkomst av CO_2 vid biologisk aktivitet och oxidation av organiskt kol, som resulterade i karbonatutfällning. Den förra avsättningsmiljön var gynnsam för bevarande av sedimenterat uran, medan den senare var ogynnsam.

Under uppkomsten av den uranförande alunskiffern var avsättningsförhållandena i stort sett gynnsamma för uranutfällning med endast mindre fluktuationer med oxiderande förhållanden, som resulterade i lägre uranavsättning i skiffern.

Genom sin karaktär av ett ytterst finkornigt huminsyrehaltigt sediment har kolm sedimenterat under längre tidrymder och kommit att både kunna adsorbera mer uran ur havsvatten och på samma gång konservera detsamma.

Uppfattningen att bärare "carriers" har betydelse vid urananrikning i organiska sediment synes alltså bekräftas av undersökningen.

Även andra i organiskt detritus ingående material kan ha varit betydelsefulla som carriers. Del II av denna rapport visar på fosfaters roll. Fosfat uppträder sannolikt vid sedimentationen i intim blandning med det organiska materialet och det är ej efteråt möjligt att avgöra resp materials roll vid anrikningen. En viss betydelse som bärare kan sannolikt även tilldelas lermineral, vilka med humus bildar sammansatta lerhumuskomplex.

Den övervägande andelen huminämnen i kerogenet, både i Billingen-skiffer och -kolm syns till skillnad från Närke-skiffer, där bitumenhalten dominerar, ha gynnat bindningen av uran från havsvatten.

Den roll som kerogenet spelar för uran i skiffer och kolm av idag är troligtvis en annan än dess roll vid anrikning av uran ur havsvatten. Genom kerogenets metamorfos under åldrandet har sannolikt den elektrostatiska bindningen till uran gått förlorad och uran har efter hand mineraliserats. Del II av denna rapport visar på, att en del av det ursprungligen i det organiska materialet bundna uranet efter sedimentationen undergått återupplösning, transport och utfällning som följd av diagenetiska förändringar. Dessa reaktioner kan ha skett i interstitiella lösningar, som utfyllt sedimentets porer.

Denna undersökning har visat på ett stort antal organiska substanser, som kan ha utgjort lösnings- och transportmedel för uran i sedimentets porer. (Huminsyror, mikrobiella nedbrytningsprodukter).

Styrkan av det statistiska sambandet mellan organiskt kol och uran i alunskiffer och kolm ($r = 0,99$) tyder på ett vid alunskifferns senare diagenes uppkommet jämviktsläge mellan uran bundet i sedimentet, uran i lösning och nybildade uranföreningar. Avgörande för uranfördelningen har det organiska materialets halt varit och det förefaller sannolikt, att huvuddelen av uranet både i skiffer och kolm varit föremål för upplösning, transport och återutfällning efter sedimentationen.

I:5 LITTERATUR

AFIFI, A.A., AZEN, S.P., 1972.
Statistical analysis. A computer oriented approach.
Acad. Press Inc. New York, London.

ANDERSSON, A., 1971.
Petrographic and chemical study of the Lower Ordovician uranium-bearing sedimentary unit at Tåsjö Lake.
Geol. För. Stockholm Förh., Vol. 93, Part 1.

ARMANDS, G., 1972.
Geochemical studies of uranium, molybdenum and vanadium in a Swedish alum shale.
Stockh.Contr. Geol., Vol. XXVII:1

BATES, TH and STRAHL, E.O., 1958.
Mineralogy and chemistry of uranium-bearing black shales.
Proc. Int. Conf. peaceful Uses atom. energy, Geneva, 2:407 - 411.

BEERS, R.R. and GOODMAN, C., 1944.
Distribution of radioactivity in ancient sediments.
Bull. Geol. Soc. Am., 55:1229 - 1253.

BEERS, R.F., 1945.
Radioactivity and organic content of some paleozoic shales.
Bull. Am. Ass. Petrol. Geol., Vol. 29, No. 1.

BLOXAM, T.W., 1964.
Uranium, thorium, potassium and carbon in some black shales from the South Wales coalfield.
Geochim. cosmochim. Acta, 28:1177 - 1185.

BONE, W.A., HORTON, L., WARD, S.G., 1930.
Proc. R. Soc. London, Ser. A., 127:480 - 510.

BREGER, I.A., DEUL, M., 1956.
Organic geochemistry of uranium. Coll. Geology of atomic raw materials.

BERGER, I.A., 1958.
Geochmeistry of coal.
Econ. Geol. 53, No. 7, 823.

BREGER, I.A., BROWN, A., 1962.
Kerogen in the Chattanooga Shales.
Science, 137, No. 3525. 221.

BRONGERSMA-SANDERS, M., 1948.
The importance of upwelling water to vertebrate paleontology and oil geology.
Verh. K. Ned. Akad. Wet. Amsterdam, Deel 45, No. 4.

BURTON, V.L. and SULLIVAN, G.R., 1951.
Carbon content and radioactivity of marine rocks.
Trans. Am. Geophys. Un. 32:881 - 884.

CARROL, D., 1959.
Ion exchange in clays and other minerals.
Geol. Soc. Am. Bull. 70:749 - 780.

CHARDET, G., 1913.
Gen. Chim. pure appl., 17:214 - 214.

DAVIDSON, C.F. and ATKIN, D., 1953.
On the occurrence of uranium in phosphate rock.
C. r. 19. Int. geol. Congr., Alger, Sec. 11:13 - 32.

DYBECK, J., 1962.
Zur Geochemie und Lagerstättenkunde des Urans.
Clausthaler Hefte. Berlin - Nikolassee.

EDLING, B., 1962.
Om en metod att separera alunskiffers organiska och oorganiska beståndsdelar och uranets uppträdande i dessa.
AB Atomenergi, AR-KFF-21.

EGLINTON, G., MURPHY, N.T.J., 1969.
Organic geochemistry. Springer-Verlag.

EKLUND, J., 1961.
J.L. SAMZELIUS: Kumlabygden, del 1:51 - 154.
A. Dohlwitz Bokhandel AB, Kumla.

ENDERS, C., 1943.
Angew. Chemie, Vol. 56 No. 41 - 42:281 - 285.

FISCHER, F., SCHRADER, H.
Uber die Entstehung und die chemische Stuktur der Kohle.
Brennst. - Chem.
Vol. 2, No. 37, 1921, Vol. 3, no. 65, 1922, Vol. 14, no. 147, 1933.

FLAIG, W., 1968.
Biochemical factors in coal formation.
Coal and Coal Bearing Strata, p. 197 - 227.
Ed. D.G. Murchson and T.S. Westoll.
Oliver and Boyd, L T D, Edinburgh, London.

FUCHS, W., 1931.
Angew. Chem., 44:111 - 118.

GARRELS, R.M., 1955.
Some thermodynamic relations among the uranium oxides and their relation to the oxidation states of the uranium ores of the Colorado Plateaus.
Am. Miner. 40:1004 - 1021.

GLEBOV, S.M., 1941.
Radioaktivnost Diktyonemovykh Slanzer.
Zap. Leningr. Gorn. Inst. 14:1 - 12.

GOLDBERG, E.D., 1963.
Geochemistry of the sea. Coll. Geochemistry of lithogenesis.
Editor A.B. Ronova, 431.

GOLDSCHMIDT, W.M., 1954.
Geochemistry.
Clarendon Press, London. Oxford Univ. Press.

HIMUS, G.W., 1951.
Observations on the composition of kerogen rocks and the chemical constitution of kerogen.
Oil shale and cannel coal, Vol. 2, p. 112 - 149.
The institute of petroleum, London.

HOLMBERG, B.
Ing. Vetensk. Akad. Handl. nr. 30, 1924, nr. 41, 1925.

KOCZY, F.F., 1956.
Geochemistry of the radioactive elements in the ocean.
Deep-Sea Research, 3:93 - 103.

KRUMBEIN, W.C., and GARRELS, R.M., 1952.
Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidations-reduction potentials.
Jour. Geol. 60:1 - 33.

MAGNUSSON, N.H., THORSLUND, P., BROTZEN,F., ASKLUND, B. och KULLING, O., 1962.
Beskrivning till karta över Sveriges berggrund.
Sver. Geol. Unders. Afh. Ser. Ba, 16, p. 118.
Stockholm.

MAILLARD, L.C., 1912.
Formation d'humus et de combustibles minéraux sans intervention de l'oxygène atmosphérique, des micro-organismes, des hautes temperatures et des fortes pressions.
C. r. Acad. Sci., Paris, Vol. 154:66, Vol. 155:1554.

MAILLARD, L.C., 1913.
Formation de matieres humiques par action de polypeptides sur les sucres.
C. r. hebd. Séanc. Ackd. Sci., Paris. Vol. 156:1159.

MANSKAYA, S.M., DROZDHOVA, T.V. and EMELIANOVA, M.P., 1956.
Association of uranium with humic acids and melanoidins.
Geokhimiya. Vol. 4:339 - 356.

MANSKAYA, S.M. and DROZDHOVA, D.V., 1968.
Geochemistry of organic substances.
Int. series of monographs in earth sciences. Vol. 28.
Pergamon Press Inc.

McKELVEY, V.E. and NELSON, J.M., 1950.
Characteristics of marine uranium bearing sedimentary rocks.
Econ. Geol., Vol. 45.

McKELVEY, V.E., EVERHART, D.L. and GARRELS, R.M., 1956
Summary of hypotheses of genesis of uranium deposits.
Proc, Int. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy I,
Geneva, 6:551 - 561.

MOORE, G.W., 1954.
Extraction of uranium from aqeous solutions by coal and some other materials.
Econ. Geol., 49:652 - 658.

MUNTHE, H., WESTERGÅRD, A.H. och LUNDQVIST, G., 1928.
Beskrivning till kartbladet Skövde.
S.G.U. Ser. Aa 121.
Stockholm.

NAUMOV, G.B., KOCHENOV, A.V., GERASIMOVSKII, V.I.,
GERMANOV, A.I., 1963.
Uranium in sedimentary rocks.
In the book Osnovni cherti geochimii urana.
Pod. red. Akad. A.P. Vinogradov, M., publ. AN USSR.

PETERSON, A., 1967.
Ranstad - A new uranium-processing plant.
Processing of low grade uranium ores
Int. Atom. Energy Ag. Bull. Vienna, p. 193 - 209.

PICCIOTTO, E.E., 1950.
Distribution de la radioactivité dans le roches éruptives.
Bull. Soc. belge Géol. Paleont. d'Hydrol., 59:170 - 199.

PLUNGIAN, H., RIBBERT, H., 1935.
J. Am. chem. soc., 57:528 - 36.

ROZHKOVA, E.V., RASUMMAYA, E.G., SEREBRYAKOVA, M.B.
and SHCHERBAK, O.V., 1958.
The role of sorption in the process of uranium concentration in sedimentary rocks.
Proc. Second. Int. United Nations Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 2.

RUSSEL, W.L., 1945.
Relation of radioactivity, organic content, and sedimentation.
Bull. Am. Ass. Petrol. Geol. 29:1470 - 1493.

SALOMONSSON, G., 1951.
Studier av skiffergerogen.
Avhandl. Chalmers Teknsika Högskola, Göteborg.

SCHEFFER, F.I., KLOKE, A., 1956.
Landw. Forsch. 7. Sonderh. 47 - 54.

SCHEFFER, F., ULRICH, B., 1960.
Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde.
3. Bd. 1.
Morphologie, Biologie, Chemie und Dynamik des Humus.
Stuttgart, Ferdinand Enke-Verlag.

STRÖM, K., 1948.
A concentration of uranium in black muds.
Nature, 162:922.

SVENKE, E., 1970.
The economy of uranium recovery from Swedish bituminous shales. Present situation.
AB Atomenergi

SWANSON, V.E., 1960.
Oil yield and uranium content of black shales.
In: Uranium in carbonaceous rocks., A.
U.S. Geolog. Survey Profess. Paper 356:1 - 44.

SZALAY, A., 1954.
Enrichment of uranium in some brown coals in Hungary.
Acta geol. hung. 2:291 - 211.

SZALAY, A., 1958.
The significance of humus in the geochemical enrichment of uranium.
Proc. 2nd UN Geneva Conf., P 1731:182 - 186.

SZALAY, A., 1964.
Cation exchange properties of humic acids and their importance in the geochemical enrichment of UO_2^{2+} and other cations.
Geochim. cosmochim. Acta, 28:1605 - 1614.

SZALAY, A., 1969.
Accumulation of uranium and other micrometals in coal and organic shales and the role of humic acids in these geochemical enrichments.
Arkiv för mineralogi och geologi. Kungl. Svenska Vetenskapsakademien, Bd 5 nr 3, Stockholm.

TATSUMOTO, M., GOLDBERG, E.D., 1959.
Some aspects of the marine geochemistry of uranium.
Geochim. cosmochim. Acta, 17 No. 3 - 4:201 - 208.

TEDER, U., TYDÉN, G., 1966.
Bergartsanalys med röntgenfluorescens i kombination med emissionsspektrografi.
AB Atomenergi. AE-RKA 2-60.

TOLMACHEV, YO.M., 1943.
Adsorption of uranylsalts on solid adsorbents.
Bull. AN USSR, Seriya chim., No 1. 28.

TWENHOFEL, W.H., 1939.
Environments of origin of black shales.
Bull. Am. Petrol. Geol., Vol. 23, No. 8:1178 - 1196.

TYDÉN, G., 1972.
Bestämning av mängden lättflyktig organisk substans i skifferprodukter från Ranstad.
AB Atomenergi. TPM-DK-137.

WAKSMAN, S.A., 1938.
Humus: Origin, chemical composition and importance in nature.London.

VINE, J.D., SWANSON, V.E., and BELL, K.G., 1958.
The role of humic acids in the geochemistry of uranium.
Proc. Int. Conf. peaceful Uses atom. Energy II.
Geneva, p. 187 - 191.

VINE, J.D., 1962.
Geology of uranium in coaly carbonaceous rocks.
Prof. Pap. U.S. Geol. Surv. 356 - D. 113.

VINE, J.D., and TOURTELOT, E.B., 1970.
Geochemistry of black shale deposits - a summary report.
Econ. Geol., 65:253 - 272.

VINOGRADOV, A.P., 1957.
The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils.
Akad. Nauk SSSR.

ZAJIC, J.E., 1969.
Microbial Biogeochemistry.
Academic Press, Inc., London, New York.

11. RADIOAKTIVA BITUMINÖSA INNESLUTNINGAR I ALUNSKIFFER-MATERIAL. MIKROSONDUNDERSÖKNINGAR.

/The radioactivity of bituminous inclusions in the alum shale and its associated rocks, kolm and stinkstone. Microprobe analyses/.

INNEHÅLL sid

II:1 INLEDNING

Tidigare undersökningar av urans uppträdande i skiffermaterial

Alunskiffer 55

Kolm 55

II:2 BIOGEOKEMISKA DATA AV BETYDELSE FÖR URANFIXERINGEN I SEDIMENT

Urans stabilitetsförhållanden inom skilda geokemiska miljöer och dess relationer till komplexbildande joner 56

Mikrobiell aktivitet i svarta, dyhaltiga sediment under recenta förhållanden 57

Bindning och upplösning av metaller i grundhavssediment vid biogeokemiska kretslopp 59

Uranfixering i djuphavssediment 59

Kemisk sammansättning och mikrobiologi i interstitiella vatten 60

II:3 PROVMATERIAL

II:4 METODER

Mikrosondteknik 61

Punktanalys 61

Analys av linjer 62

Analys av ytor 62

Övriga metoder 62

II:5 RESULTAT 63

Tecken på alternerande paleoekologiska förhållanden vid alunskifferns sedimentation 63

Sannolik periodicitet i urans sedimentation vid alunskifferns uppkomst beroende på red. ox.-variationer i interstitiella bottenvatten 64

Storlek, form och fördelningar av inneslutningar på ytslip av slunskiffermaterial från borrkärna 64

Kemisk sammansättning hos inneslutningar 66

Kvalitativ 66

Kvantitativ 83

II:6 SAMMANFATTNING OCH SLUTSATSER

Överensstämmelser med tidigare undersökningar 84

Genetiskt samband mellan uran och apatit 85

Mineralnybildningar vid diagenetiska förändringar 87

II:7 LITTERATUR 90

II:1 Inledning

Tidigare undersökningar av urans uppträdande i skiffermaterial.

Alunskiffer.--- Vid grundforskning inom bolaget har tidigare arbeten, vilka behandlar alunskiffers kemiska sammansättning, mineralogi och geologi, utförts på grundval av omfattande provborrningar inom Ranstadsområdet och kemisk analysverksamhet.

Vad urans uppträdande i alunskiffer beträffar har man av kända analysdata endast kunnat dra hypotetiska slutsatser. (Armands, 1972). Detta betingas bl a av att lösningsmedel för det sammankittande kerogenet saknas, varför mineralseparationer ej är möjliga. Experimentella metoder har emellertid under hand utvecklats inom bolaget för friläggande av de enskilda mineralkornen genom kerogenets avlägsnande antingen genom rostning eller mekaniska metoder. Ett par av de senare (Rynninger, 1957, Edling, 1963) visar, att uran vid separationsförsök anrikas tillsammans med oorganiska beståndsdelar.

Som arbetshypotes framkom att uran i alunskiffer huvudsakligen förelåg i form av egenmineral. På grund av deras finkorniga och vidhäftande natur var det ej möjligt att separera dem från de övriga mineralkornen, på vilka de bildade ytliga beläggningar, särskilt på det allra finkornigaste materialet. Vid undersökningen framkom vidare, att storleken av skifferns primärpartiklar omfattar ett kornstorleksområde från ca 70 µm till kolloidala.

Mikrosondtekniken är en ny utväg att kartlägga ytor och enskilda punkter med avseende på elementfördelning och halter. Alunskiffers låga uranhalter är emellertid vid användning av mikrosond till stor nackdel. Vid minskande halter får nämligen den kosmiska strålningen allt större och större betydelse. Till fördel vid teknikens användning är, att uran till en del föreligger i inneslutningar av en storleksordning som lämpar sig för mikrosondteknik. Detta måste givetvis ge en ofullständig bild av urans uppträdande. Tekniken kan emellertid varieras på flera sätt så att bilden blir fullständigare, särskilt genom skrivarsvep. Vid skrivarsvep uppträder vid ett elements anrikning kontinuerligt återkommande toppar.

Kolm.--- Kolms radioaktivitet och i övrigt gåtfulla natur har tidigare väckt flera forskare uppmärksamhet. Medan uranhalten i Billingenskiffer är i medeltal 300 ppm är den i kolm tio gånger så stor.

Utan att publicera några bilder rapporterade palaeobotanisten Darrah, 1937, fynd av sporer i kolm från Östergötland i en grundmassa av finfördelad "black debris".

Sporerna uppgavs vara sfäriska med en diameter varierande mellan 65-75 mikron. De visade spår av tetraddelning, typiskt för ormbunksväxter. Sporerna borde vidare genom sin storlek, avsaknad av finstruktur och jämförelsevis stora treradiära spår ansluta sig nära till Psilophytales.

Enligt Darrah har vissa alger från paleozoiska bergarter liknande tetradmönster. Alger saknar emellertid motståndskraftiga kutiniserade sporer. Darrah ansåg därför kolm utgöra ett s k cannelkol, uppkommet ur ormbunksväxters sporer. Detta antagande stod i motsättning till vad man tidigare trott om kolms natur - ett s k bogheadkol, uppkommet företrädesvis ur sapropel, bildat ur algers rester. Darrah ansåg det emellertid sannolikt att sporerna, ifall de vore av algnatur, genom kutinisering kunde ha utvecklats mot högre resistens. Oavsett deras natur ansåg Darrah kolm innehålla de äldsta kända sporerna i världen.

I detta sammanhang kan nämnas i förbigående, att enbart sporer som bevismaterial för att landväxter existerat under en geologisk epok är otillräckliga. För att bevisa detta krävs ytterligare identifierbara växtstrukturer tillhörande landväxter, varav de viktigaste är stödjevävnad, överhud och klyvöppningar (Chaloner, 1970). De första med säkerhet kända landväxterna uppträdde först under övergångstiden silur - devon, approximativt 400 milj år tillbaka.

I samband med en undersökning, som behandlade radioaktiva substansers omvandling av det organiska materialet i marina skiffrar under uppkomst av petroleumkolväten, undersökte Ross, 1952, några marina skiffrar, däribland kolm. Syftet var att försöka hänföra de radioaktiva ämnena - uran och torium - till antingen det organiska eller oorganiska materialet i sedimenten. I flera prov, bl a i kolm, fann hon, att radioaktiviteten emanerade till större delen från det oorganiska materialet i form av små fosfathaltiga inneslutningar. I några skifferprov var dessa ordnade i skikt, i andra fall var de spridda över hela skiffern utan synbar ordning. På grund av den extrema finkornigheten i kolm var det förenat med svårigheter att exakt bestämma mängden radioaktiv strålning utgående från endera den organiska eller oorganiska fasen. Huvudparten kunde emellertid spåras till små punktformiga oorganiska härdar. En mindre del härrörde från rester av organiskt material och från grövre pyritaggregat. Ross ansåg vidare, att det radioaktiva oorganiska materialets spridning genom sedimentet i dess helhet kan ha varit effektivt, när det gällt att omvandla organiska substanser i kolm under uppkomst av petroleumkolväten.

Med det mera omfattande undersökningsmaterialet och de moderna metoder, som stått till buds i föreliggande undersökning, har liknande inneslutningar kunnat påvisas både i kolm, skiffer och orsten och studeras noggrannare och mera fullständigt än tidigare.

II:2 Biogeokemiska data av betydelse för uranfixeringen i sediment.

Urans stabilitetsförhållanden inom skilda geokemiska miljöer och dess relationer till komplexbildande joner.

I syfte att ge en bakgrund till uranfördelningen i alunskifferns olika bergartsmaterial och för underlättande av förståelsen av

framställningen i det följande har jag ansett det motiverat att medta några fysikaliskt kemiska data. Dessa avser att klargöra urans stabilitetsförhållanden inom olika naturligt förekommande miljöer och dess förhållande till komplexbildande joner.

De förra har utretts av Garrels (1955 och 1960).

Urans relationer till komplexbildande joner, ss
$/CO_2/^{2-}$ av McClaine et al., 1956,
$/SO_4/^{2-}$ av Ahrland, 1951,
$/PO_4/^{3-}$ av Neuman et al., 1949,
F^- av Miller, 1958, och
OH^- av Barton, 1956.

I sin 4-värda form är uran endast obetydligt vattenlösligt. Dissociationskonstanten för reaktionen

$$UO_2 + 2\ H_2O \quad U^{4+} + 4\ OH^-$$

är enligt Garrels, 1955, vid 25° och 1 atm. 10^{52}. Av detta framgår att UO_2-föreningar under reducerande betingelser är mycket stabila.

I oxiderad 6-värd form föreligger uran i vattenlösning som UO^{2+}. De nämnda jonslagens aktivitetsförhållanden beror enligt Garrels av lösningens Eh- och pH-förhållanden så, att

$$Eh = E^o + 0{,}03 \log \frac{a\ /UO/^{2+}}{a\ /U^{4+}/} - 0{,}12\ pH$$

där E^o = 0,334 V enligt Latimer, 1952, är standard elektrodpotential vid 25°C.

I talrika undersökningar har i H_2S-haltig miljö iakttagits reaktionen

$$/UO_2/^{2+} + 2H_2S = U^{4+} + 2\ H_2O + 2\ S^o \qquad /1/$$

$$U4^+ + 2\ H_2O = U/OH/_4 + 4\ H^+ \qquad /2/$$

$$\downarrow$$

$$UO_2 + 2\ H_2O$$

För denna reaktion är det oväsentligt i vilken form uran föreligger från början.

I den som följd av förruttnelse och stagnation H_2S-haltiga miljö, som alunskiffer uppkommit i, har under tillfälligt oxiderande förhållanden i grunda littorala zoner svavel oxiderats till sulfat, $/SO/_4^{2-}$-joner. Dessa ger med uran lösliga $/UO_2/SO_4/_3/^{4-}$-joner.

Dessa joner är starkt dissocierade. Vid närvaro av andra joner, framför allt $/CO_2/^{2-}$ och $/PO_4/^{3-}$ och $/P_2O_7/^{4-}$ och F^- bildar uran komplex med de senare. Uranylkarbonatkomplexen är de minst dissocierade och således mest stabila och hindrar uran från utfällning.

Enligt Garrels (1960) kan urans och svavels stabilitetsförhållanden inom olika geokemiska miljöer approximativt jämställas, så att $/SO_4/^{2-}$ och $/HSO_4/^{-}$-joner är beständiga under samma förhållanden som uranyljoner, $/UO_2/^{2+}$, under det att U^{4+} och UO_2 existerar samman med H_2S, HS^{-} och S^{2-}-joner.

Rent allmänt kan uran, om det uppträder i ett sediment i kvantiteter större än jordskorpans medelhalt, 0,0004%, sägas vara indikator på reducerande paleoekologiska förhållanden. (Ernst, 1970).

Mikrobiell aktivitet i svarta, dyhaltiga sediment under recenta förhållanden.

För sådana recenta sediment, vilka kan anses motsvara det sammansatta till stor del av kolloidala partiklar bestående material, som alunskiffer är uppbyggt av, används ofta i sedimentologisk litteratur termerna "black mud" och "black debris". Som nämnts tidigare (I) är ett sådant material ett resultat av nedbrytningsprocesser både av organiskt och oorganiskt material, där olika mikroorganismer deltagit.

En för de kemiska förloppen i marina sediment betydelsefull grupp av bakterier är sulfatreducerare tillhörande släktet Desulfovibrio. I en av H_2S toxisk miljö liknande alunskiffers uppkomstmiljö är sannolikt dessa en av de fåtal organismer som kan överleva. Sulfatreducerares uppträdande är betingat av tillgång till organiskt material, sulfat och anaeroba miljöförhållanden.

Studier bl a av Zo Bell, 1943 och 1958 och av Davis och Updegraf, 1954, har lett till en hypotes om gradvis omvandling av marin humus till olja genom sulfatreducerare och andra bakterier. Vid sulfatreducerares aktivitet bryts samtidigt sulfat ned till sulfid. Härvid kan under utfällning som svårlösliga sulfider många tunga metaller, ss Pb, Zn, Fe, Mo och Cu bindas i sedimentet.

Hallberg, 1972 a, visade, att naturligt förekommande (biogen) sulfidmalmsbildning genom sulfatreducerare är möjlig att experimentellt efterlikna i en kontinuerligt verkande apparatur. Nybildning av minst tre olika former av järnsulfider iakttogs och uppkomst av pyrit FeS_2 på olika sätt antogs kunna ske. Andra mineral uppkomna i samma miljö var struvit, $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$, gips, $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$ och magnesit, $MgCO_3$. Det organiska materialet från bakterier antogs ha en sammansättning motsvarande $(CHO)_{106}$ $(NH_3)_{16}$ (H_3PO_4).

I färska sediment utspelas troligen sulfatreducerares aktivitet i pormellanrum, där nedbrytningsprodukter från organismers autolys samlas. Dessa bryts sannolikt ytterligare ned till kolväten. Vid nedbrytningen bildas gasformiga slutprodukter, t ex metan, CH_4, koldioxid, CO_2, ammoniak, H_3N och flyktiga svavelföreningar, förutom H_2S även merkaptaner.

En annan för kemiska förlopp viktig grupp av bakterier i järnhaltiga sediment är arter av släktet Thiobacillus.(Zajic, 1969). Dessa är aeroba och autotrofa, varför de kan leva oberoende av den organiska substansen. Energin för sin ämnesomsättning erhåller de genom oxidation av järn- och svavelföreningar och är således beroende av syretillförsel. En grupp, Thiobacillus denitrificans, kan emellertid leva i anaerob miljö under utnyttjande av syre från nitrater.

Att thiobakterier kan existera i recenta svavelvätehaltiga sediment har visats av Sorokin, 1962, vid studium av deras fördelning i vatten från Svarta havet. Sorokin fann en betydande ökning av antalet thiobakterier/ml mot ökat djup med maximum på 200-300 m. De uppträdde sedan på ytan av bottensediment, ditförda genom adsorption på organiskt material eller lermineral.

Bindning och upplösning av metaller i grundhavssediment vid biogeokemiska kretslopp.

Vid ekologiska studier av levande varelsers beroende av sin miljö urskilde Odum, 1971, i H_2S-haltiga sediment av typen svart dy två skikt närmast under bottenytan, ett övre med snabb biologisk omsättning, ett undre som tjänade som näringsförråd till det övre. Ur det senare skedde en långsam diffusion av näringsämnen i lösning och i gasform upp i den biogena sonen. Ett lösgörande och ett bindande av element ägde rum i kontaktytan mellan de båda skikten. Framför allt var denna tur- och returtransport knuten till svavel och svavelföreningar. Vid inträde i den biogena zonen blir svavel och svavelföreningar indragna i biologiska kretslopp och undergår förändringar i olika riktningar vid organismers metaboliska processer.

Med utnyttjande av symboler för ett slutet energiöverföringssystem enligt Odum har Hallberg, 1972 b, undersökt metallers fixering i sediment med exempel bl a från ett intertidalt område. Metellers bindning och lösgörande i sedimentet är beroende av utbildning av en red. ox.-gradient i gränsytan mellan reducerande och oxiderande zoner. Vid sedimentationen har metallerna ofta ej uppnått sina slutliga positioner. Dessa förändras med gradienten, så att oxidationskänsliga element kan lösas upp, transporteras bort och fällas igen vid diagenes, om de i oxiderad form är lättlösliga. Hallberg urskilde två metaller, Cu och Zn som exempel på metaller med motsatta egenskaper vid uppträdande i oxiderande och reducerande zoner. Medan båda metallerna binds ungefär lika starkt i reducerande miljö som Me-sulfider (S_T), binds koppar i oxiderande miljö som Me-chelat, dit det bärs upp vid diffusionsprocesser, bundet med starkare band än som sulfid. Hallberg urskilde 4 skikt A-D från bottenytan räknat med skilda fysikaliskt kemiska egenskaper. Vid diagenetiska förändringar binds Cu i andra hand i de övre oxiderande lagren (A), på grund av uppkomst av H_2S, som sulfid, och är därför dubbelt så vanligt i detta som i ett underliggande med reducerande miljö. (C).

Uranfixering i djuphavssediment.

I borrprov från djuphavssediment har Bonatti et al., 1971, beskrivit red.ox.-förändringar strax under bottenytan på 3274 m

djup. En markant förändring i red.ox.-potential från positiv till negativ ägde rum endast några cm under bottenytan. Reducerande förhållanden i de undre delarna sattes i samband med minskad oxidation av organiskt material.

En migration i porvattenlösningar kunde påvisas för ett flertal element efter sedimentationen, riktad uppåt eller nedåt. Mangan visade en påtaglig anrikning i den oxiderande zonen. Uran ökade långsamt mot djupet. Dessa olikheter sattes i samband med resp elements egenskaper att i oxiderad form vara svår- resp lättlösliga.

Kemisk sammansättning och mikrobiologi i interstitiella vatten.

Ytterligare några data från studier av kemisk sammansättning och mikrobiologi i interstitiella vatten är av intresse för utvärdering av resultaten i denna undersökning.

Vid undersökning av kaliforniska golfsediment konstaterade Emery och Rittenberg, 1952, bl a närvaro av organiska substanser, kväve och fosfater i interstitiella vatten. Sulfatreducerares aktivitet befanns vara avslutad under tidigare delen av diagenesen.

Rittenberg et al., 1955, fann betydande olikheter mellan den kemiska sammansättningen av interstitiella vatten och havsvattnet. Fosfater var koncentrerade max 50 ggr havsvattnets halt, ammoniumjon, NH_4^+, i vissa fall upp till 3000 gånger. En regenerering av närsalter från sediment till havsvatten ägde rum. Porvattnets kemiska sammansättning influerades av Eh- och pH-förhållanden i bottensedimentet.

II:3 Provmaterial

Det undersökta materialet representerar skiffer från dagbrottsbrytning i Ranstad från 1966 till 1970 främst i form av tre borrkärnor, belägna i olika delar av brottet enligt markering å kartan fig. 1.

Vidare har krossad och till -3 mm siktad skiffer, vilken utnyttjats vid uranlakning, undersökts. Ett enda sådant skifferkorn kan på grund av Ranstadsskifferns enhetliga karaktär anses vara representativt för en större mängd skiffer. Även lösa stycken främst i form av kolm, upphittade i dagbrottet, har studerats.

Ur borrkärnorna och från prov av det övriga materialet har ytslip framställts enligt gängse petrografiska metoder.

Vid val av provbitar ur borrkärnorna har lätt iakttagits strukturer i form av kalk- och pyritränder varit vägledande.

Fig 1. Karta över dagbrottet med markering för borrhål. Verksområdet inringat. Skala 1:50000

Provbitarna, vars längd motsvarar 1-3 cm, är i var och en av borrkärnorna uttagna på följande djup från markytan räknat:

1. DBH 2Ö 300 66: 5,0 6,02 6,47 8,77 9,41 m
2. DBH 6V 930 69: 2,02 2,53 2,90 3,17 3,71 5,42 6,15 6,45 7,44 7,92 m
3. DBH 5Ö 539 70: 5,49 6,56 6,83 7,75 m

Varje borrkärnas läge i markytan (nollpunkt) är korrelerad till en i dagbrottet belägen topografiskt avvägd punkt.

METODER

II:4 Mikrosondteknik

Det vid undersökningen använda instrumentet - ett franskt - Cameca MS 46, tillhör AB Atomenergi i Studsvik.

Mikrosondteknik erbjuder ett stort antal möjligheter att variera undersökningsmetoderna vid kemisk analys. De följande har utnyttjats vid undersökningen.

Punktanalys.--- I form av analyser - både kvalitativa och kvantitativa - i enskilda punkter av några μm^2 storlek kan den kemiska sammansättningen i dessa erhållas.

Vid den kvantitativa analysen jämförs ett ämnes intensitet från provet med intensiteterna hos en standard av känd sammansättning. Kvantitativt kan alla ämnen från Na - U bestämmas i skiffer, kvalitativt betydligt fler av de lättare elementen före Na. Vid automatisk punktanalys kan alla av periodiska systemets element, som finns inom ett område, analyseras och deras halter bestämmas.

Härvid rör sig röntgenspektrometern automatiskt under det att intensiteterna registreras på en skrivare. Denna teknik har gjort det möjligt att indikera alla periodiska systemets element som ingår i inneslutningar i skiffer under förutsättning att elementens halter i förhållande till den närmaste omgivningens överstiger detekteringsgränsen, vilken är 0,1 viktsprocent.

Analys av linjer.--- Vid punktanalys kan punkterna utsträckas till en linje utefter vilken röntgenstrålen förflyttas. Förflyttningen kan manövreras manuellt men sker även automatiskt.

Både kvalitativa och kvantitativa kemiska analyser kan sålunda erhållas utefter linjen.

I det förra fallet - skrivarsvep - kan max tre element vara närvarande samtidigt. Metoden kan användas för att indikera kemisk bindning mellan element.

Vid den kvantitativa metoden - step scan - erhålles intensiteterna även här av max tre ämnen samtidigt närvarande uttryckta på en pappersremsa. Ett flertal korrektioner krävs emellertid för att kunna uttrycka olika elements intensiteter i halter. Emedan dessa korrektioner är tidsödande har vid undersökningen enbart intensitetsförhållandena mellan prov och standard ansetts vara tillräckligt upplysande. En utförligare beskrivning av den teoretiska bakgrunden till den kvantitativa analysen finns i en intern rapport (Sterner, 1971).

Analys av ytor.--- Kvalitativa analyser över större områden med max yta på 300 /um x 300 /um kan även utföras. Varje analyserbart elements utbredning inom området kan registreras fotografiskt. De undersökta områdena på proven kan förstoras upp till 900 ggr. Vid de här utförda undersökningarna har förstoringsgraden varit 700 ggr.

Med elektronadsorptionsbilder har vid undersökningen fördelningen mellan lätta - i allmänhet organiska - och tunga element i inneslutningar åskådliggjorts.

I dessa antyds i en färgskala från svart till vitt fördelningen mellan material med olika elektrontätheter. Lätta element svarar vanligen mott vitt medan tunga element svarar mot svart. Grå ton svarar mot silikater och medeltunga metallers föreningar.

Tolkningen av elektronadsorptionsbilderna är emellertid behäftad med en viss osäkerhet eftersom en del andra faktorer kan påverka färgtonen.

Övriga metoder

Vid de optiska metoderna har använts mikroskop med belysning av både normal och starkare intensitet. (250 W).

Det använda elektronmikroskopet, Cambridge S:4, tillhör AB Atomenergi, Studsvik.

Tecken på alternerande paleekologiska förhållanden vid alunskifferns sedimentation

I en borrkärna av alunskiffer syns vid optisk granskning redan utan förstoring porösa pyrit- och karbonathaltiga skikt i form av tunna, vita ränder, vilka alternerar med mörka ler-humusskikt, (I, fig 4:B). I särskilt ett parti (I, fig 4:C), uppträder sådana karbonatränder tätare och bildar till synes sammanhängande skikt - vanligen upp till 5 mm. I kolm finns också motsvarande skikt, men här uppträder de på mindre än 0,1 cm avstånd och är vanligen endast ca 0,01 cm breda.

I orsten dominerar de karbonathaltiga skikten över lerhumusskikten och bildar bredare band än i alunskiffer. I alla tre materialen har skikten ett ondulerande förlopp, tydligast i orsten och mindre framträdande i skiffer och kolm. I alunskiffer och orsten innehåller de pyrit- och karbonhaltiga skikten ibland också mikroskopiska skalrester med rekristalliserad kalcit. (Fig 5:A-B).

I ett stagnationssediment liknande alunskiffer har aeoroba organismer haft möjlighet till utveckling endast under de tillfällen, då oxiderande förhållanden varit rådande i bottensedimentet. Uppträdande av levande organismer i karbonathaltiga skikt kan sättas i samband med ett tillfälligt försvinnande av det H_2S-haltiga bottenvattnet och utbyte mot karbonat- och sulfathaltigt.

Under recenta förhållanden utbildas oxiderande bottenvatten i sjöar tillfälligt, när luftsyre från de övre oxiderande vattenskikten (epilimnion) tränger ned till den H_2S-haltiga bottenzonen (hypolimnion).

Karbonatutfällning inträffar i recenta insjöar periodiskt i händelse av årliga temperaturvariationer i vattnet vid de tillfällen, då luft tränger ned till bottenvattnet. Bottenvattnet är på höstarna varmare än ovanför liggande och diffunderar uppåt, varför det ersätts av luftat. (Hessland, 1959).

Vid undersökningar i tempererade hav av phytoplanktons uppträdande har man sommartid funnit en minskning av mängden sedimenterad biomassa, beroende på den starka förbrukningen av närsubstrat under vår och försommar. Sedimentationen av organiskt material är knuten till vår och höst. Under mellantiden är energibrist ett hinder för planktonutveckling (Odum, 1959). Under mellantiden kan bottenvattnet bli luftat och mindre H_2S-haltigt.

Det har antagits bl a av Berner, 1967, att karbonat i organiska sediment uppkommer ur organiskt material vid oxidation till CO_2 och utfällning med Ca eller Fe.

Sannolik periodicitet i uranets sedimentation vid alunskifferns uppkomst beroende på red.ox.-variationer i interstitiella bottenvatten

Det antas allmänt, att metaller bundna i organiska sediment anrikats från marin miljö genom organiskt detritus vid adsorption. (I).

På fig 4:C (I) syns, att den för hela kärndelen i genomsnitt uppmätta uranhalten, 195 ppm, är lägre än uranskifferns medelvärde, 300 ppm. Den nämnda kärndelen representerar sannolikt en längre sammanhängande epok med oxiderande förhållanden i bottenvattnet, avbruten av kortare perioder med reducerande.

Skillnaden i uranhalter mellan skiffer, bildad huvudsakligen under oxiderande betingelser och skiffer uppkommen under reducerande förhållanden kan delvis bero på, att uran ej sedimenterat nämnvärt under oxiderande förhållanden utan befunnit sig i det omgivande havsvattnet i form av löst karbonatkomplex i oxiderad (6-värd) form.

I händelse av sedimentation kan det i likhet med av Hallberg, 1971, med symbolen O_{20} betecknade element, vilka oxideras i gränsytan mellan oxidation och reduktion under uppkomst av en gradient, ha förts bort i löst form som 6-värt.

Storlek, form och fördelningar av inneslutningar i bergartsmaterial från borrkärnor av alunskiffermaterial

Gemensamt för de studerade inneslutningarna är bl a, att de uppträder i hela alunskifferns bergartsmaterial, företrädesvis i karbonathaltiga skikt. I orsten är inneslutningar vanligast och här uppträder de största.

Storleken varierar i hela borrkärnematerialet med diameter från 10 µm upp till 1 à 2 mm.

Formvariationer från sfäriska, ovala till oregelbundna, ibland polygonala har iakttagits. Ofta saknas definierad form, i vilka fall materialet i inneslutningarna breder ut sig i oregelbundna och förgrenade i sedimentets porer inträngande, mörkfärgade amorfa massor. (Pl 1).

I kolm är de karbonathaltiga skikten ytterst tunna för blotta ögat osynliga och tättliggande. (Fig 2).

De oftast uppträdande formerna i kolm är de sfäriska eller elliptiska med en yttre diameter, som understiger 100 µm. I skiffer uppträder större former än i kolm (100-2000 µm), särskilt rikligt i de mera markanta karbonatränderna. Dessa är i skiffer vanligen endast 0,5-5 mm breda men blir i orsten bredare och tätare.

I påfallande mikroskopiskt ljus av normal styrka karakteriseras inneslutningarna av sin om stenkol påminnande svarta metallglans.

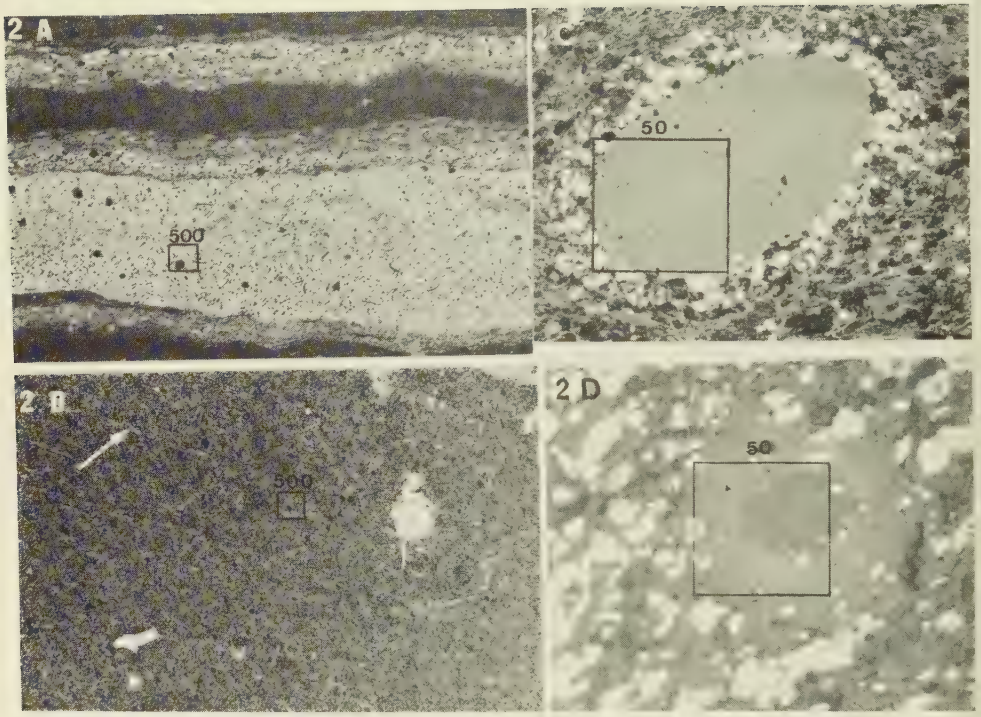


Fig 2. Microstructures in rock material from Upper Cambrian alum shale of Ranstad, Billingen.

A, C: Shale B, D: Kolm Polished sections.

2:A 2:B Dark spots: radioactive bituminous inclusions of various shapes in thin calcareous strings. Side of sq. 500 µm.

2:C 2:D Inclusions similar to those of A and B seen in magnification. Light: Cryptocrystalline pyrite, in C rim-shaped. Side of sq. 50 µm.

I starkare belysning är de reflekterande och syns ljusa mot den mörka skiffermassan. På tunnslip i genomfallande ljus framträder de som mörka opaka massor.

Kemisk sammansättning

Inneslutningarnas kemiska sammansättning har studerats, dels kvalitativt, dels kvantitativt.

7 st inneslutningar från ytslip av borrkärna har analyserats fullständigt med automatisk punktanalys. Vid denna analys har inneslutningarnas genomgående enhetliga kemiska sammansättning visat sig så till vida, att ett flertal element är gemensamma, medan dessas halter uppvisar variationer.

Kvalitativ.---Resultatet av den kvalitativa analysen har sammanställts på 7 st planscher med bildserier (1-7).

Varje enskild bildserie innehåller mikrosondbilder, vilka representerar olika grundämnens fördelning i en och samma inneslutning och i omgivande matrix. Upp till 14 av i skiffer och kolm ingående grundämnens fördelning har studerats.

I en sådan serie är den första bilden en optisk, sedd i mikroskopiskt påfallande ljus. Den andra, ibland den tredje, utgör en elektronoptisk bild. En sådan visar i en färgskala från svart till vitt approximativt fördelningen av element enligt resp ämnes atomnummer. Lätta element - här organiska - är vanligen vita. Undantag är pl 2 och 7, där dessa är svarta.

I inneslutningar uppträder biogena element, C, S, N, Fe och P, samt vissa spårelement, de senare i några nämnvärda halter främst i kolm. Förutom U har Ti, Y och vid ett tillfälle Cu iakttagits. (Pl 4:Cu). Varken Mo eller V synes föreligga i inneslutningar. F har ej heller iakttagits i materialet.

Det omgivande sedimentet representeras av Si, Al och K.

Gemensamt för de flesta undersökta inneslutningar är ett innehåll av apatit, approximativt motsvarande formeln $Ca_3 (PO_4)_2$.

Mineralogiskt sett är apatiten kryptokristallin, ibland amorf.

Ofta syns i inneslutningarna en diagenetisk differentiering (Krumbein och Sloss, 1963) av det sammansatta materialet ha skett så, att lättare organiskt material bildar ytliga skikt och tyngre oorganiskt ligger i centrum. (Pl 4, 5, 7). I andra fall synes ingen differentiering ha skett, varvid materialet är till synes homogent. (Pl 3).

Pyrit uppträder tillsammans med organiskt material företrädesvis i inneslutningarnas ytliga skikt, vilket är vanligt både i skiffer och orsten. I kolm syns pyrit ofta i inneslutningarnas inre.

PLATE 1-7. DISTRIBUTION OF ELEMENTS AND MINERALS IN BITUMINOUS INCLUSIONS

The result av microprobe analysis is summarized in figs 3-4 and on the following 7 plates. Each plate depicts the element distribution in a bituminous inclusion of uraniferous alum shale or kolm.

In an order of magnitude of 50-350 µm, inclusions appear mainly in association with microscopical thin layers of calcium carbonate.

The inclusions generally contain apatite with the approximate composition according to the formula $Ca_3/PO_4/_2$, and may be classified as phosphorites.

The uranium content of the inclusions is related to the uranium content of the surrounding matrix.

On plates 3-6 a very finely dispersed phosphate cement, which also contains uranium, is evident. About 30% of the total uranium content of the alum shale is thought to be bound in phosphate constituents, in kolm a greater part.

The result is summarized on each plate according to the following scheme:

A. Optical picture
B. Electron absorption picture

Microprobe pictures of elements included in phosphorite: P, Ca, U, Y, Ti, Cu.

Elements of pyrite: Fe, S

Elements of clay minerals/muscovite-illite, kaolinite/, quartz and feldspar from the surrounding sediment: K, Si, Al, Mg.

Bituminous and calcareous elements: C, O, N.

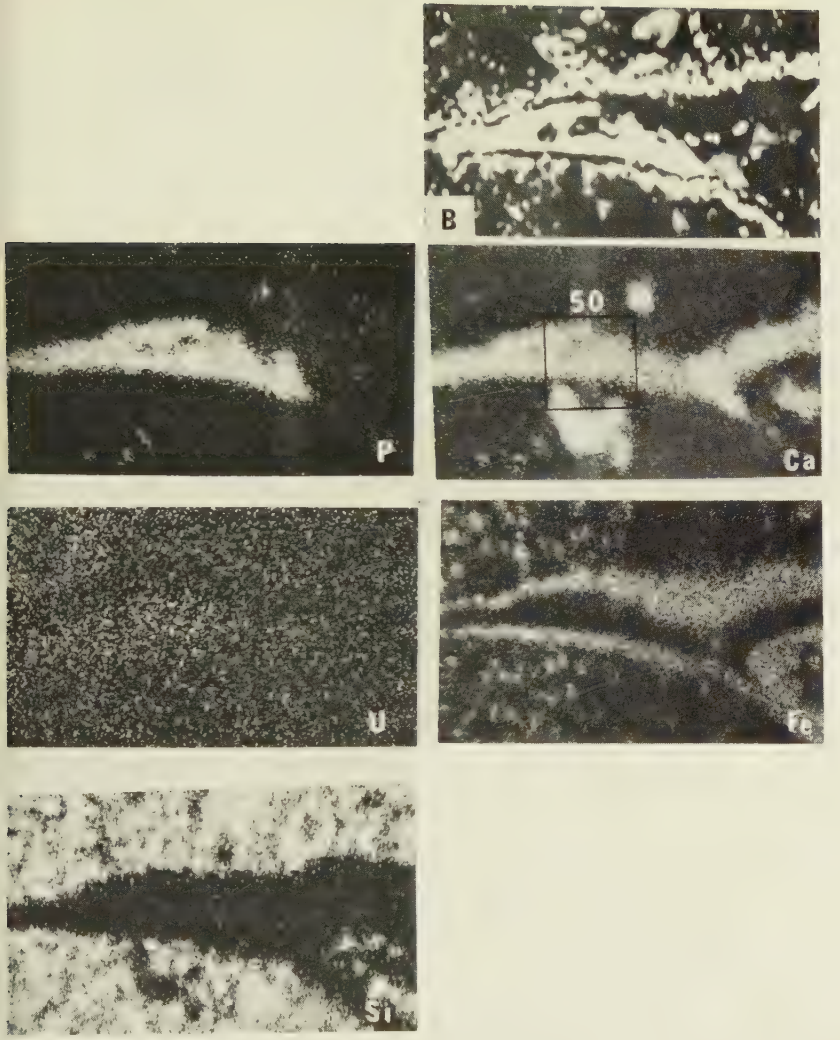


PLATE 1. Alum shale: Apatite containing concretion of a diffuse type, filling pore spaces.

Side of sq. 50 µm.

U-content of shale section 0,06%.

P. sect: Bk 3 8,25 m.

PLATE 2. LOW URANIFEROUS APATITE INCLUSION TYPICAL OF RANSTAD SHALE

2:A Optical picture Side of square 50 µm.
2:B Electron absorption picture
Light: Heavy elements
Dark: Light elements
Gray: Medium heavy elements

Microprobe pictures: Fe, S: Pyrite rim, outside inclusion.

U, P, Ca: Uraniferous apatite.

A primary oolitic phosphorite or calciferous oolite is thought to have been exposed to substitution of Ca for U from internal solutions during diagenesis.

Presence of pyrite and organic material possibly indicates, that a biological microniche, utilized by sulphate reducing bacteria as a source of nutrition, was established.

Etched surface of oolite, /2B/ may indicate microbial attacks.

Replacement of elements through channel /ch/ within inclusion is thought to have occurred.

P. sect. Bk 1: 6,02 m

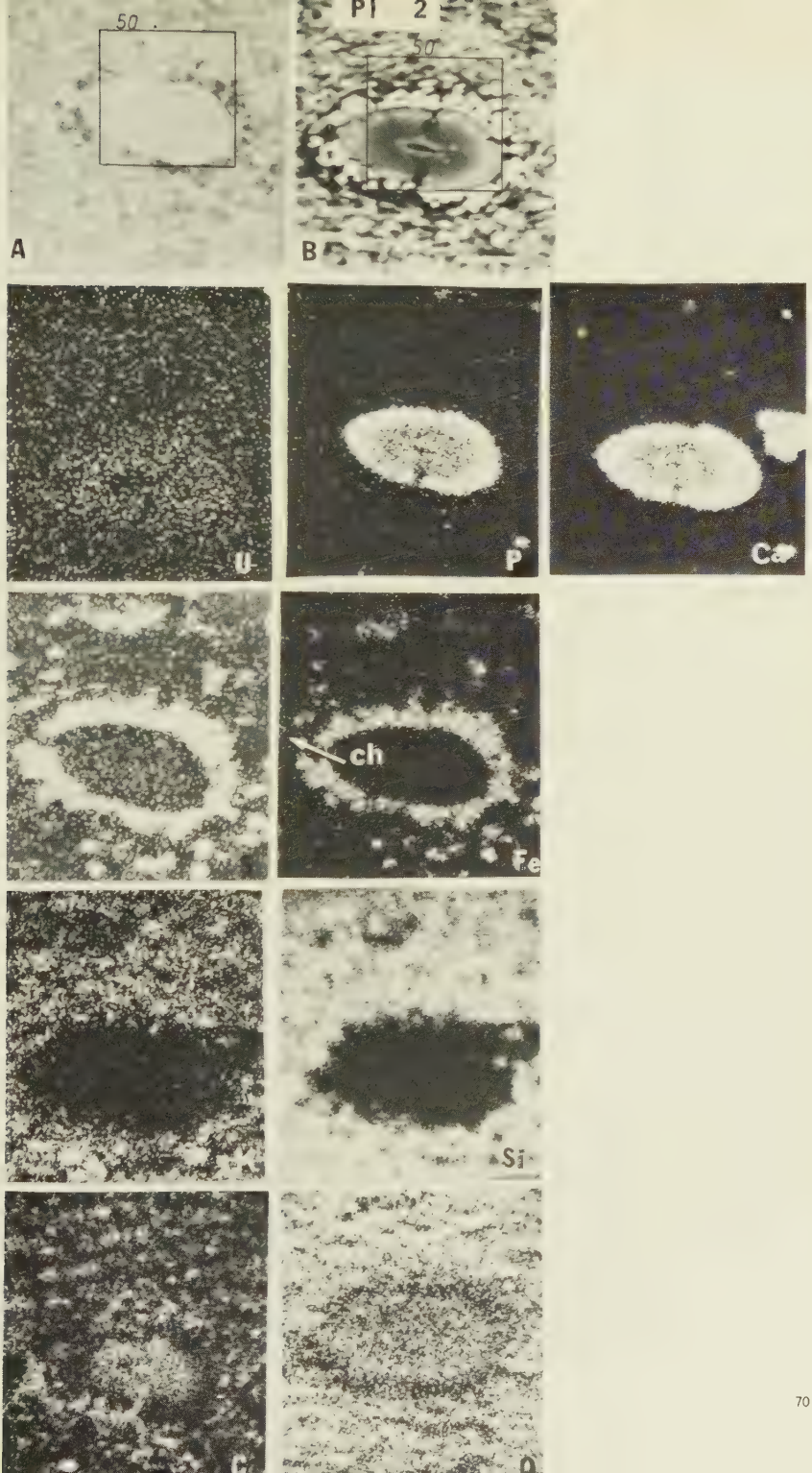

50
A
Pl 2
50
B
U
P
Ca
ch
Fe
Si
C
O

PLATE 3. KOLM

URANIUM CONTAINING APATITE INCLUSION

3:A Optical picture
3:B Electron absorption picture Bar: 200 /um

Microprobe pitcures: U, P, Ca, Y,
occurring in phosphorite.

Primary particle: phosphate or calciferous
oolite.

Channels /ch/ are obvious, indicating replacement
of elements.

No bacterial destruction seems to have occurred.
Pyrite rim lacking.

P. sect. Bk 2: 7,31 m

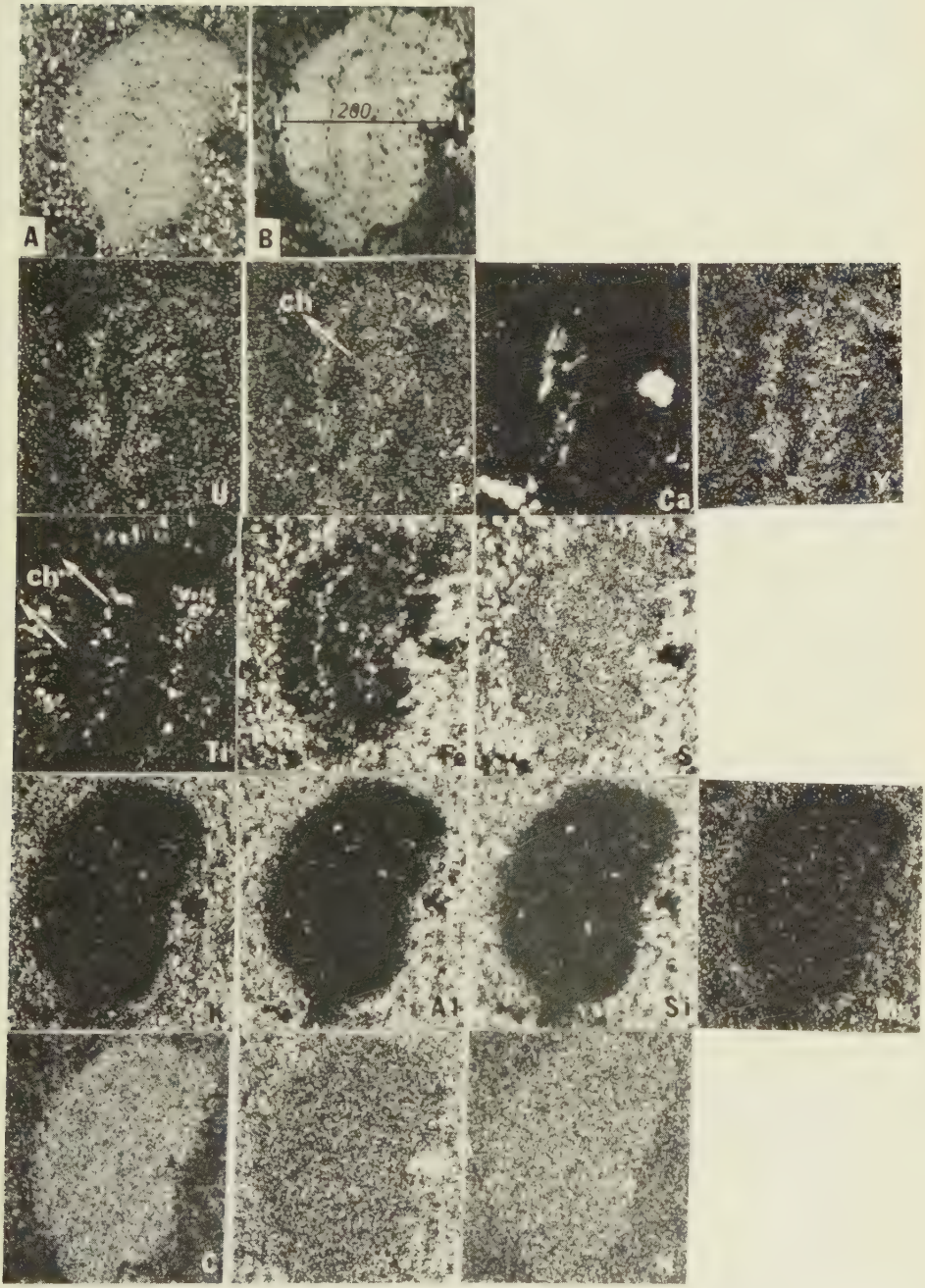

A
B
200
U
ch
P
Ca
Y
ch
Ti
Fe
S
K
Al
Si
C

PLATE 4. KOLM
URANIFEROUS INCLUSION

4:A	1.	Optical picture	Side of sq. 100 µm
	2.	Do	Do
4:B		Electron absorption picture Light: Bituminous rim	

Microprobe pictures: U, P, Ca,
occurring in phosphorite.

Primary particle: phosphorite or calciferous oolite. Appearance of trace elements in solution during diagenesis is indicated on the picture of Ti, showing solidified drops.

Ti is thought to have precipitated from super-saturated solutions at a later occasion than uranium on sudden changes of pressure during diagenesis.

P. sect. Bk 3: 7,75 m

Pl 4

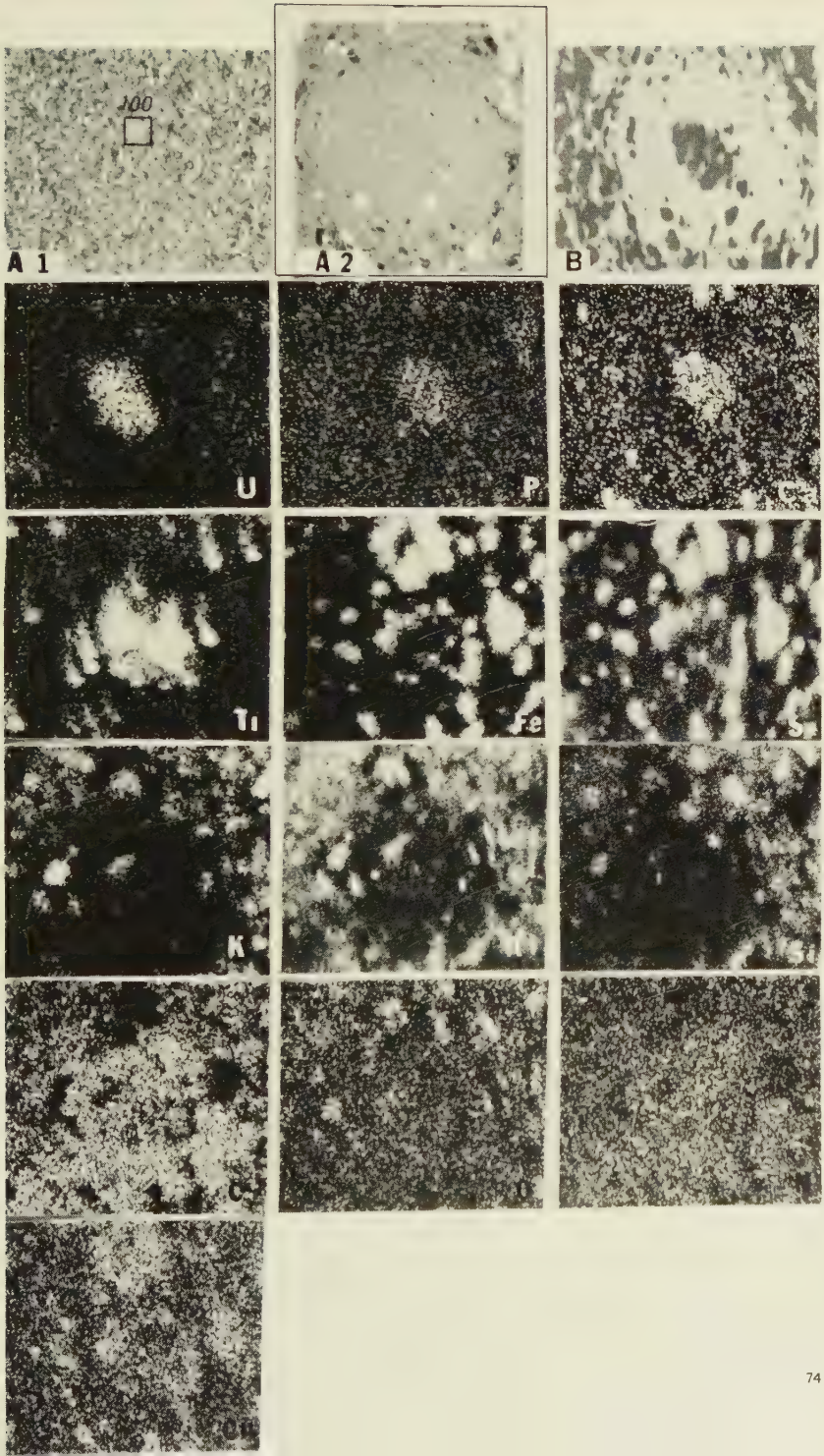


PLATE 5. KOLM
URANIFEROUS INCLUSION

5:A 1. Optical picture Side of sq. 50 /um
2. Do. Do
5:B Electron absorption picture
Light: Bituminous rim

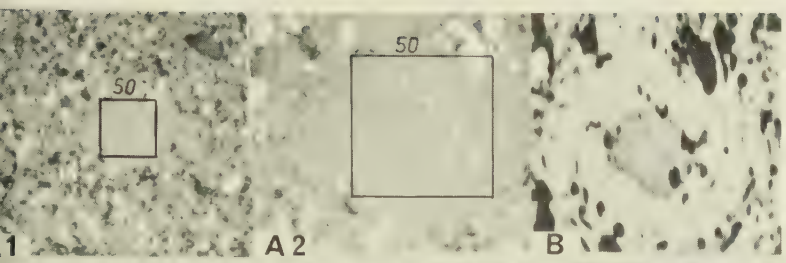
Microprobe pictures: U, P, Ca,
Uraniferous phosphorite.

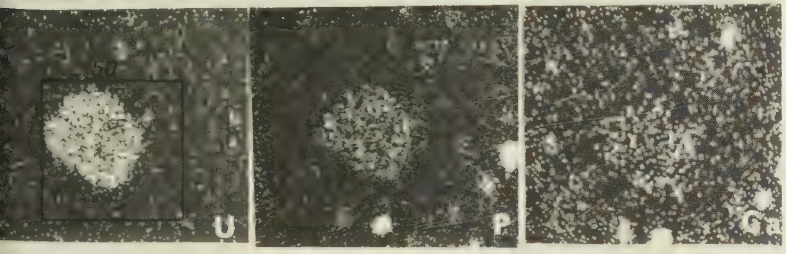
A primary crystalline calcite structure is evident and on the next two phosphate inclusions, shown on pl. 6-7.

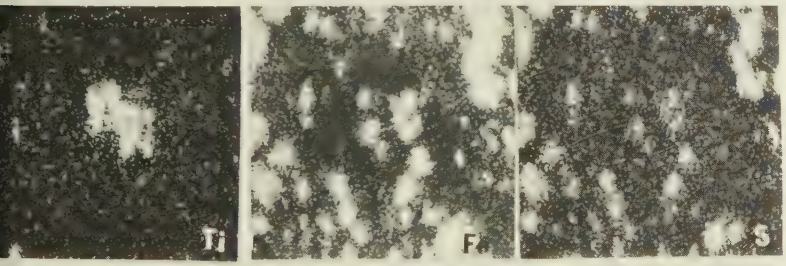
Ti occurs in part outside the primary inclusion. On plate 7 Ti is situated in the central part.

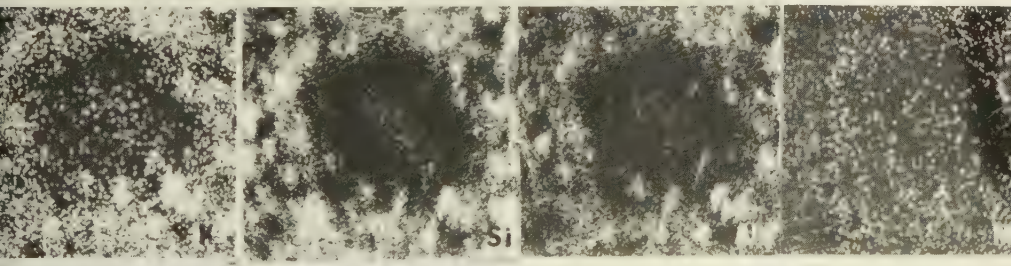
P. sect. Bk 3: 7,75 m

Pl 5









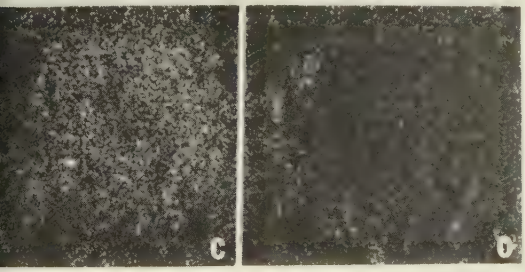
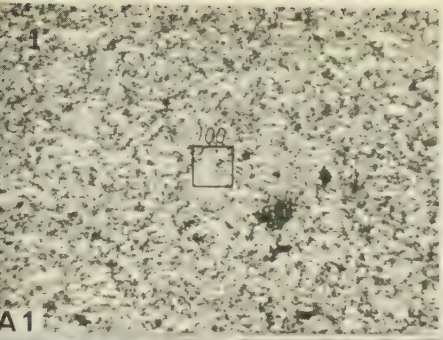


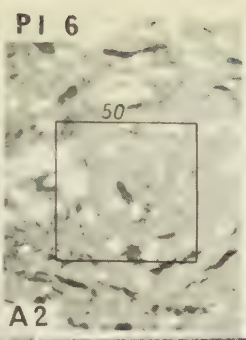
PLATE 6. KOLM
URANIFEROUS INCLUSION

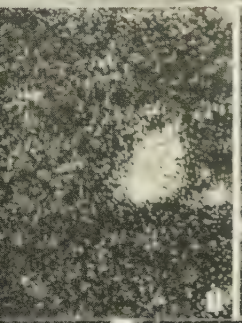
6:A	1.	Optical picture	Side of sq. 100 µm
	2.	Do	" " " 50 µm

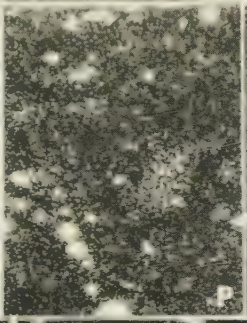
Microprobe pictures: U, P, Ca, Y,
Trace elements containing phosphorite

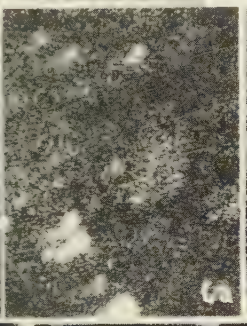
P. sect. Bk 3: 7,75 m

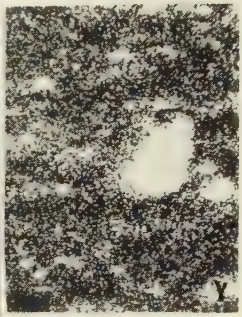

1
100
A1

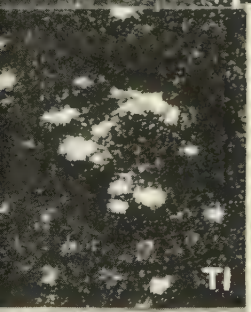

Pl 6
50
A2


Ti

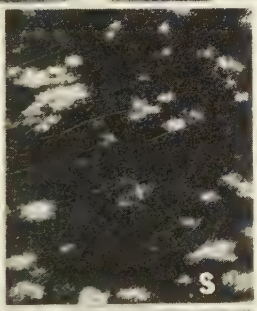

P

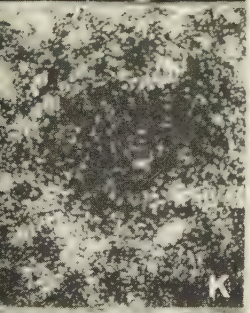

Ca

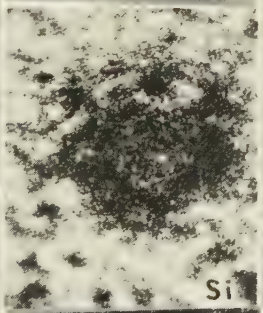

Y

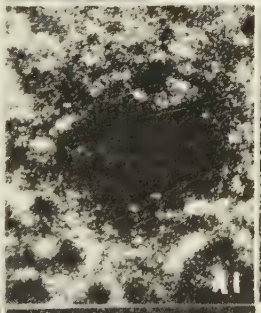

Tl

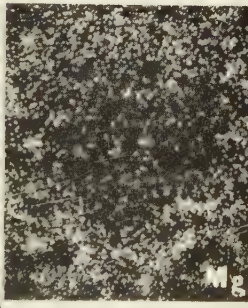
Fe

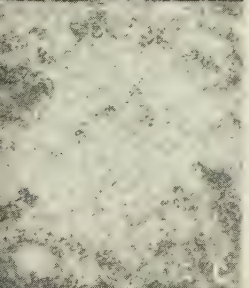

S

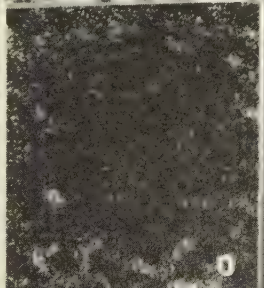

K


Si


Al


Mg




O

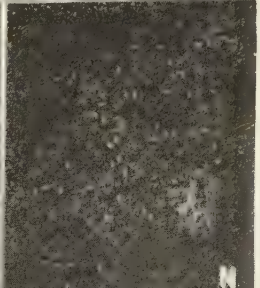

N

PLATE 7. KOLM
URANIFEROUS INCLUSION WITH MEASURED RADIACTIVITY

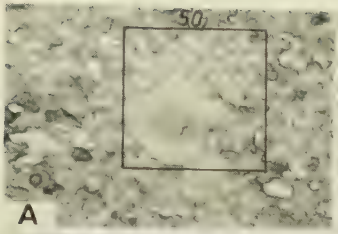
7:A Optical picture Side of sq. 50 µm
7:B Electron absorption picture
Dark: Bituminous rim

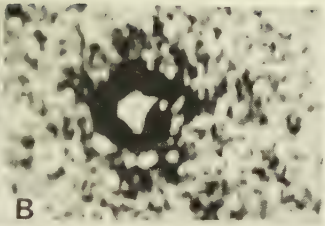
Microprobe pictures: U, Ti, Ca,
Phosphorite with trace elements.

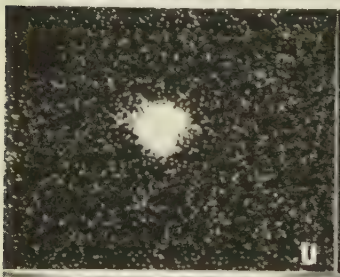
Uranium content of inclusion: 15%

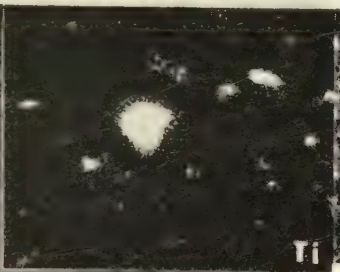
P. sect. Bk 1: 9,41 m

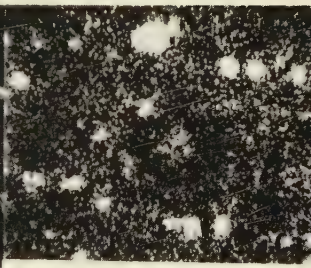
Pl 7

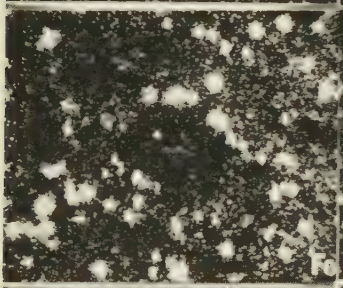


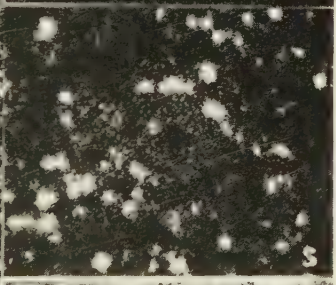


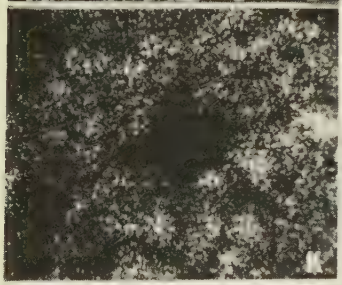


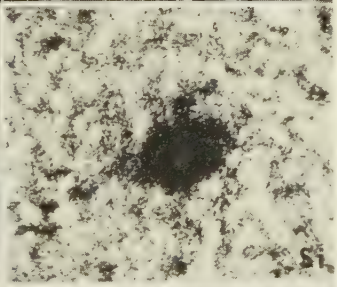


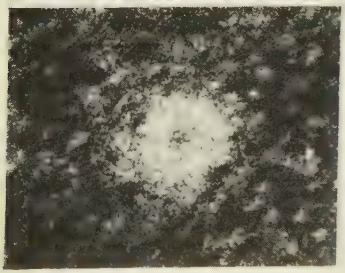


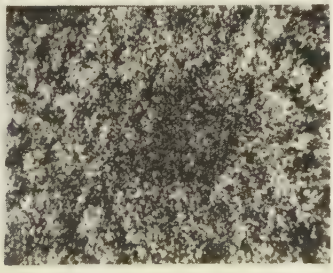












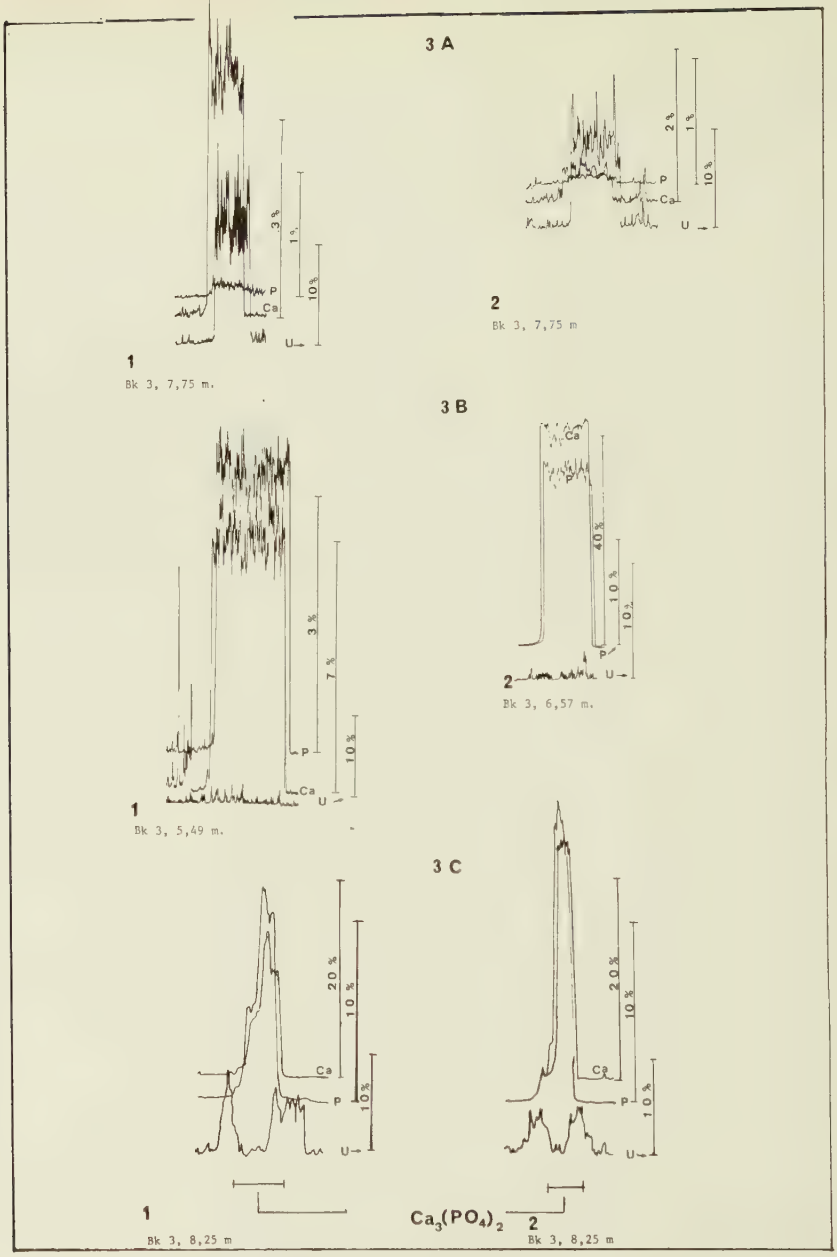


Fig 3. URANIUM DISTRIBUTION IN APATITE INCLUSIONS
Microprobe scanning

3:A Kolm. Uranium concentrated inside inclusion. Uranium content, 10%, apatite content, 10%.

3:B Alum shale. Uranium content of inclusions about 0,5%. Apatite content of 3:B 1, 20% and of 3:B 2, 99%.

3:C Shale. Together with pyrite uranium is concentrated mostly outside inclusion.

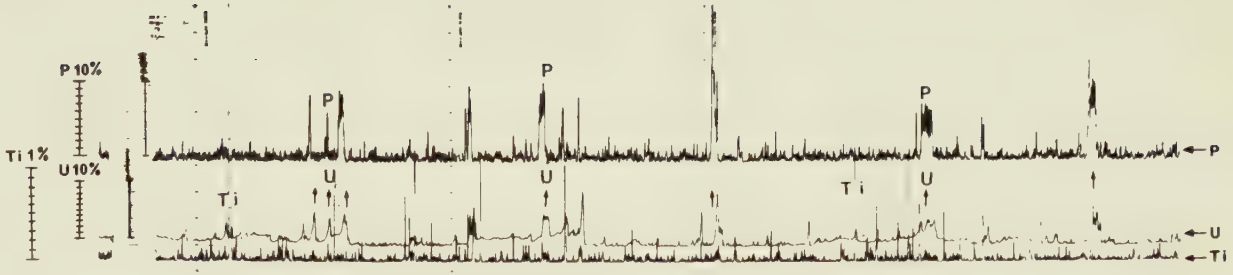


Fig. 4 Kolm. Urans uppträdande vid skrivarsvep. Svept yta ca 500 x 80 $/um^2$.

Uran visar tydlig kemisk bindning till både fosfor och titan.
Uranhalter i inneslutningar 1 - 8 %.

Microprobe scanning on polished section of kolm showing chemical bonding between U - P and U - Ti.

Bk 3. 7,75 m. U-halt 0,42 %.

Kvantitativ.--- Några detaljstudier utförda med "step-scan" över enskilda inneslutningar (fig 3) visar dessas kvantitativa kemiska sammansättning av vissa element, (U, Ca och P). Fig 4 visar svepdiagram över uranfördelningen inom en kort delsträcka på ytslip av kolm, där samtidigt några andra intressanta element undersökts. (Ti, Ca och P).

Apatithalterna varierade i inneslutningar från skiffer och orsten mellan 10 och 99%. I kolm var de också varierande men lägre och i flera fall mindre än 10%.

Uranhalterna var i inneslutningar från kolm vanligen hög och varierade i materialet från 3-15%. I enstaka fall - i punktformiga inneslutningar (några μm^2) - uppgick uranhalten till 35%. Uranhalterna i inneslutningar från skiffer var vanligen ej högre än ca 0,5%. Oftast var de för låga för att ge tillförlitliga resultat. I orsten var uranhalter i inneslutningar knappas påvisbara.

Intressant är att inneslutningarnas uranhalter uppvisar positiv korrelation till provmaterialets medeluranhalter. (Tab 1). Det förefaller på grund därav sannolikt, att det omgivande sedimentets halt har varit bestämmande för uranhalternas storlek i inneslutningar.

Inneslutningarnas urankoncentrationer är med stor sannolikhet sekundärt och autigent bildade vid diagenetiska förändringar ur en primär anrikning i sedimentet. Detta antagande förklarar deras påfallande höga uranhalter och de väsentliga olikheterna mellan uranhalternas storlek i resp bergartsmaterial.

Bergart	U-halt Medeltal %	C_{org} %	C_{CO_2} %	Sannolik sedimentationsmiljö	U-halt i inneslutningar %	Apatithalt %
Kolm 7,75 m	0,416	62	0,1	Mestadels reducerande H_2S-haltig	10	10
Skiffer 5,49 m	0,025	18	0,2	Omväxlande reducerande och oxiderande	0,5	20
Orsten 9,25 m	0,004	1	11	Mestadels oxiderande, karbonathaltig	Ej påvisbar	20

Tab 1. Sammanställning av några inneslutningars halter av uran och apatit med halterna organiskt kol och karbonatkol i resp bergartsmaterial. Inneslutningarnas uranhalter är positivt korrelerade till de omgivande bergarternas medeluranhalter.

II:6 SAMMANFATTNING OCH SLUTSATSER

Överensstämmelser med tidigare undersökningar

På grund av sitt radioaktiva innehåll, halter av Ca-fosfat och FeS_2 syns inneslutningarna i kolm överensstämma med liknande av Ross, 1952, autoradiografiskt påvisade uranmineraliseringar. Som framgår av denna undersökning kan sannolikt förändringarna av det organiska materialet i inneslutningarna förutom genom radioaktiv strålning ha förorsakats genom bakteriell nedbrytning av anaerober och vid senare diagenetiska förändringar (polymerisation). Främst på grund av sina variationer i form och storlek och genom de omständigheter de uppkommit under, har de däremot ej någon motsvarighet till av Darrah, 1937, från kolm beskrivna sporer.

Sin största överensstämmelse har inneslutningar från skiffer, kolm och orsten rent allmänt med fosforiter, främst genom sin kemiska sammansättning, mörka färg och amorfa karaktär. De i vissa inneslutningar extremt höga uranhalterna ligger emellertid betydligt högre än uranhalter kända från tidigare i litteraturen beskrivna fosforiter.

Uranhalter i fosforiter varierar med mängder från 50 till 300 ppm. De innehåller även många andra metaller och spårelement.

Rent allmänt har urans uppträdande i fosforit och apatit givit forskare svårlösta problem. (Altschuler et al., 1958). Autoradiografi har visat, att i fosforit mineralet apatit är den egentliga bäraren av uran.

Flera olika mekanismer har antagit för att binda uran i fosforiter:

1. Det kan finnas som en separat fas, t ex som UO_2, UF_4 eller i mineralt autunit, $Ca/UO_2/_2\ /PO_4/_2 \cdot (8 - 12)H_2O$.
2. Som joner U^{4+} eller $/UO_2/^{2+}$, adsorberande kemiskt på apatitens yta eller i inre håligheter.
3. På grund av likhet i jonradie med Ca^{2+} anses det av vissa forskare kunna ersätta kalcium. $/U^{4+}$ med jonradien 0,97 Å och Ca^{2+} med jonradien 0,99 Å/.

(McKelvey och Nelson, 1950, Davidsson och Atkin, 1953, Goldsmith, 1954.)

Uranfördelningen i de beskrivna inneslutningarna i alunskifferns olika bergartsmaterial syns också visa överensstämmelser med resultat erhållna av Sheldon, 1959, för fosforiter. Vid statistiska försök fann han, att uranfördelningen i fosforiter hade samband med den omgivande miljöns oxiderande eller reducerande karaktär. Fosforiter, som uppkommit i en starkare reducerande miljö, höll relativt mer uran än de som bildats under oxiderande förhållanden. Med stigande red.ox.-potential avtog uranhalten.

Denna undersökning visar, att ett sådant resultat kan erhållas, om urananrikningen i fosforiterna är sekundär, d v s om det omgivande sedimentets uranhalt är bestämmande för uranhalten.

Rynninger, 1957, erhöll vid kolonnlakförsök på alunskiffer med utsp. HCl ett mått på lätt lakat uran. 30% av det totala uranet lakades snabbt ut efter upplösning $CaCO_3$. Tillsammans med uran lakades även Fe, Al, PO_4 och SO_4. Rynninger ansåg, att lakbarheten berodde på, att detta uran var bundet till makroporstrukturer. 40-50% av det totala uranet var lakbart med syra först efter tillsats av oxidationsmedel. Detta uran kunde vara bundet i svårlöslig form /U^{IV}/ eller i skifferns mikroporstruktur. Inget samband med fosfor fanns, men uran kunde sannolikt vara bundet till lättlösliga silikater. Återstående 20-30% av det totala uranet angreps med svårighet av syror och ansågs vara mineraliserat i olika sorters lermineral.

Enligt mina undersökningar har Rynningers lättlakade uran (30%) anknytning till här beskrivna inneslutningar. Vissa inneslutningars uppträdande i anslutning till karbonat gör det troligt, att uran i dem till största delen befinner sig i ett 6-värt, redan i utspädda syror lättlakat tillstånd.

Till den andra typen syralösligt uran, vilket lakades först efter oxidation - det svårlakade uranet - hör UO_2. Detta torde i mycket finfördelad amorf form vara inlagrat i humus utan att vara strukturellt bundet och således befinna sig i skifferns mikroporer. Denna del är också efter oxidation förutom i syror även löslig i alkalisk karbonatlösning.

Ingen anknytning till de 20-30% i syror olösliga uran, som enligt Rynninger, 1957, skulle vara bundet till lermineral, har kunnat erhållas i denna undersökning. Det finns emellertid starka skäl för att anta, att uran kan vara inneslutet i lermineral. I närvaro av humussyror bildar vissa lermineral sammansatta lerhumus komplex, vilka torde kunna binda uran. Uran kan också ersätta metaller i lermineral som resultat av jonbytesprocesser (Wedepohl, 1969). Man har tidigare vid lakförsök inom bolaget påvisat ett uran, som är lösligt först sedan silikatet lösts upp. Denna del torde uppgå till lågt räknat 10% av det totala uranet.

Anknytning finns emellertid i denna undersökning till ett i syror mycket svårlakat uran, bundet på olika sätt, dels i pyrit såsom inneslutningar, dels i fosforit, där det bildar sammansatta mineraliseringar tillsammans med titan och yttrium. Detta mycket svårlakade uran torde emellertid i huvudsak vara koncentrerat till kolm.

Genetiskt samband mellan uran och apatit.

Det har tidigare antagits, att uran i skiffer ej varit föremål för diagenetiska förändringar såsom migration, återupplösning och återutfällning, sedan sedimentationen ägt rum. Urans jämna fördelning i skiffrar har tytt på, att sådana ej inträffat. (Swanson, 1961).

Denna undersökning syns tvärtom visa på, att diagenetiska förändringar varit orsak både till uppkomst av de fosfathaltiga inneslutningarna och deras halter av uran och vissa spårelement.

I den geokemiska litteraturen har under de senaste två decennierna fosforiters uppkomst har varit föremål för omfattande diskussioner.

Flera bildningsmekanismer har antagits kunna ge upphov till fosforiter i sediment. Paleogeografiska förhållanden har länge ansetts ha varit bestämmande för deras uppkomstsätt.

Mot kontinentalshelfer uppvällande havsvatten med utfällning av fosfater vid störning av jämvikten $CaO-P_2O_5-HF-CO_2-H_2O$ har sedan länge ansetts vara orsak till deras uppkomst. (Kazakov, 1937).

Det faktum bl a, att utfällning av fosforiter ej synes äga rum i nutida hav i samband med uppvällande vatten och att uppvällande vatten i nutiden uppträder inom begränsade latituder har föranlett forskare att söka andra orsaker till fosforiters bildning. Det är känt, att betingelser i havsvattnet som gynnar kalcitbildning (övermättning med avseende på Ca-karbonat) också gynnar fosforitbildning, och det har framkastats den teorien, att fosforitbildning sker med kalcit eller aragonit som utgångsmaterial för diagenetiska omvandlingar, varvid karbonat ersättes med fosfat. Denna hypotes som bekräftats av Ames, 1959, vid laboratorieexperiment har numera vunnit allmänt erkännande av många forskare. (Braithwaite, 1968, Kolodny och Kaplan, 1970). Ames visade, att fosfatisering av kalcit kunde äga rum vid låga fosfatkoncentrationer (0,1 ppm) ett värde som vanligen överskrides utanför den fotiska zonen i världshavet. På grund av konsumtion av organismer är fosfathalten i denna zon vanligen mycket låg. I nutida hav sammanfaller denna zon med den mest omfattande karbonatbildningen (Florida och Bahamabankarna). Här är fosfatinnehållet i vattnet vanligen 0,01--0,03 ppm och samtida fosfatisering är okänd.

Om de paleogeografiska förhållanden, som varit rådande vid alunskifferns bildning i överkambrium, kan vissa slutsatser dras av det undersökningsmaterial, som använts. De tidigare (I, fig 4) nämnda skiktningarna i borrkärnan syns visa på, att avsättningsmiljön stundtals varit grundare och syrerikare, vilket lett till karbonatutfällning som följd av den organiska substansens oxidation samt biologisk aktivitet. En viss bildning av oolitisk kalcit syns ha förekommit, vilket synes tyda på periodiskt inströmmande havsvatten från väster, och som föranlett regelbundet återkommande avbrott i stagnationen. Dessa strömningar syns ha varit mycket svaga och syns ej kunna jämföras med uppvällande havsvatten.

Vid alunskifferns sedimentation har havsvattnet sannolikt varit utarmat på fosfater tack vare konsumtion av organismer. Det syns därför ej osannolikt, att porvattnet levererat fosfater nödvändiga för uppkomst av fosforiter. Detta antagande stöds av flera fakta, bl a av det organiska innehållet i fosforiterna och det förhållandet, att flera inneslutningar uppvisar pseu-

domorfa former efter kalcit, både i kristallin och oolitisk form. (Pl 6, 7 resp 2). Deras större frekvens i karbonathaltiga skikt understöder likaså detta antagande.

På mikrosondbilder kan iakttas en rent allmän överensstämmelse mellan fördelningen av uran och spårelement (Ti, Y) och apatit. På dessa uppträder förutom större urankoncentrationer även en finkornig fas som synes överensstämma med finkornig apatit, och som troligen finns utspridd i skifferns massa. Den nära överensstämmelsen mellan uran, olika spårelement och apatit ger ett starkt belägg för, att en ersättning skett av Ca i apatiten med uran och spårelement vid de interstitiella lösningarnas perkolation i sedimentet och vid diffusionsprocesser under diagenesen.

Utbyte mellan vissa metaller och Ca i apatit har studerats experimentellt av Ames, 1960, och tidigare av Neuman et al., 1949. Bindningsmekanismen antas bero på, att PO_4^{3-}-joner vid inträde i stället för CO_2^{2-}-joner i kalcit ger upphov till en "ledig" plats för en envärd kat-jon.

Variationerna i urankoncentrationernas storlek mellan inneslutningar i de olika bergartsmaterialen synes bero på flera samverkande orsaker. De viktigaste är troligen den ursprungliga koncentrationen i sedimentet och den i de organiska porlösningarna upplösta mängden samt deras inbördes jämviktsförhållande.

I kolm uppträder inneslutningar med högre frekvens än i skiffer och de har högre uranhalter. Detta kan sättas i samband med en högre ursprungshalt i sedimentet och en större andel uran som lösts ut ur sedimentet och blivit tillgängligt för substitution i kalcitkorn. Med kolms högre organiska innehåll har följt större porositet och mindre motståndskraft mot kompression. Dessa förhållanden kan ha samverkat till ökad utpressning av organiska uranförande lösningar från sedimentet, resulterande i ett större antal metamorfa nybildningar per viktsenhet.

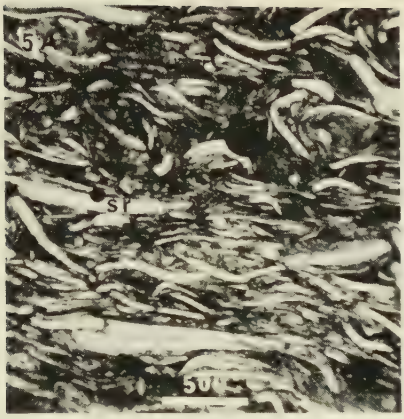
Mineralnybildningar vid diagenetiska förändringar.

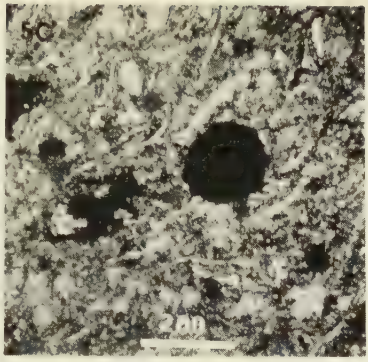
På det organiska och oorganiska materialet synes ha berörts av diagenetiska förändringar. I flera fall är mikroskopiska utböjningar och kompression av skikten i inneslutningars närmaste omgivning synliga. (Pl 2 och 6). Sådana diagenetiska förändringar kan ha uppkommit vid gasutveckling och vid rekristallation av innehållet i porlösningar.

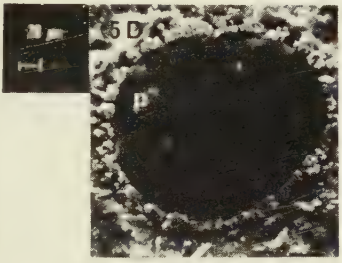
Diagenetiska omvandlingar av organiskt material i sediment kan följa två skilda mönster (Weller, 1959):

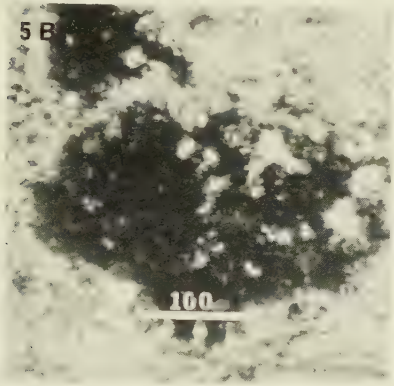
1. Uppkomst av kol vid polymerisation, vilket leder till större molekyler.
2. Uppkomst av bitumen (olja, naturgas) under bildning av mindre molekyler.

Orsakerna till olikheterna är oklara.









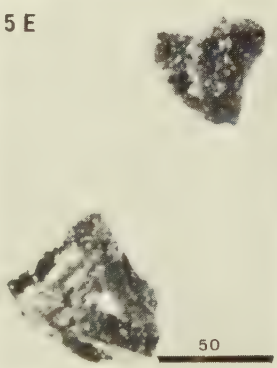


Fig 5:A-D ALUM SHALE

Dark coloured, ball shaped inclusions in a cryptocrystalline matrix. Thin section cut perpendicular to the bedding plane.

5:A Microscopical shell residues /sr/ in part etched by organic solutions.

5:B Inclusion showing evidence of attacks by pore solutions on the calcite matrix.

5:D Inclusion in a laminary split shale fragment. Microscopical pores /p/, indicating escaping gases are visible.

5:E STINKSTONE

Dark coloured asphaltic residues, isolated from inclusions, with a remarkable resemblance to microfossils.

I alunskiffers bergartsmaterial syns båda dessa mönster ha följts vid diagenes.

Uppkomst av fasta organiska återstoder i inneslutningar kan sannolikt exemplifiera förändringar enligt modell 1.

Organiska rester (fig 5:E) har isolerats ur inneslutningar från orsten vid utlakning av oorganiska cement med utspädda organiska syror under flera veckors lakning. (Ättiksyra och glutarsyra). De utgör mörkfärgade polymerisationsprodukter av vid diagenes och radioaktivitet omvandlade organiska substanser.

Från att vid sedimentationen ha varit blandat med oorganiska beståndsdelar i porlösningar, sannolikt i gelform, har det organiska materialet vid diagenes separerat och avskilts till mera ytligt belägna skikt.

Förflyttningar av element som resultat av koncentrationsdifferenser har iakttagits. Mest markanta är desamma för järn och svavel i skiffer. Fig 2 visar några typiska inneslutningar med en periferisk, kryptokristallin pyrit, ofta omfattande flera pyritskikt.

AHRLAND, S., 1951.
On the complexity of uranylsulfate.
Acta Chem. Scand. 5:1151 - 1167.

AMES, L.L., 1959.
The genesis of carbonate apatites.
Econ. Geol., 54:829 - 841.

AMES, JR. L.L., 1960.
Some cation substitutions during the formation of phosphorite from calcite.
Econ. Geol., 55:354 - 362.

ALTSCHULER, Z.S., CLARKE, R.S. and YOUNG, E.J., 1958.
Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite.
Prof. Pap. U.S. Geol. Surv. 314:d, p. 45 - 90.

ARMANDS, G., 1972.
Geochemical studies of uranium, molybdenum and vanadium in a Swedish alum shale.
Stockh. Contr. Geol., vol. XXVII:1.

BARTON, P.B., 1956.
Fixation of uranium in the oxidised base metal ores of the Goodsprings District, Clark Co., Nevada.
Econ. Geol. 51:178 - 191.

BERNER, R.A., 1967.
Calcium carbonate concretions formed by decomposition of organic matter.
Science 159:195 - 197.

BONATTI, E., FISCHER, D.E., JOENSUU, O., RYDELL, H.S., 1971.
Postdepositional mobility of some transition elements, phosphorus, uranium and thorium in deep sea sediments.
Geochim. Cosmochim. Acta 35:189 - 201.

BRAITHWAITE, C.J.R., 1968.
Diagenesis of phosphatic carbonate rocks on Remire, Amirantes, Indian Ocean.
Jour. Sedimentary Petrology, 38:4, P. 1194 - 1212.

CHALONER, W.G., 1970.
The rise of the first land plants.
Biol., Rev. 45:3.

DARRAH, W.C., 1937
Spores of Cambrian plants.
Science, 86:2224.

DAVIDSSON, C.F. and ATKIN, D., 1953.
On the occurrence of uranium in phosphate rock.
19th Internat. Geol. Cong. Algiers, Comptes rendus, sec. 11, fasc 11, p. 13 - 31.

DAVIS, J.B. and UPDEGRAFF, D., 1954.
Microbiology in the petroleum industry.
Bacteriol. Rews., 18:215 - 238.

EMERY, K.O., and RITTENBERG, S.C., 1952.
Early diagenesis of California Basin sediments in relation to origin of oil.
Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull., 36:735 - 806.

ERNST, W., 1970.
Geochemical Facies Analysis.
Elsevier publ. comp.

GARRELS, R.M., 1955.
Some thermodynamic relations among the uranium oxides and their relation to the oxidation states of the uranium ores of the Colorado Plateau.
Am. Miner. 40:1004 - 1021.

GARRELS, R.M., 1960.
Mineral equilibria at low temperature and pressure.
Harper & Brothers, Publ., New York.

GOLDSCHMIDT, V.M., 1954.
Geochemistry.
Oxford University Press, London.

HALLBERG, R.O., 1972. a
Iron and zink sulfides formed in a continous culture of sulfate reducing bacteria.
N. Jb. Miner. Mh. H., 11:481 - 500.
Stuttgart.

HALLBERG, R.O., 1972. b
Sedimentary sulfide mineral formation - An energy circuit system approach.
Mineral. Deposita (Berl.) 7:189 - 201.
Springer - Verlag.

HESSLAND, I., 1959.
Sedimentology.
Svensk Naturvetenskap.
Stockholm.

KAPLAN, I.R. and RITTENBERG, S.C., 1963.
Basin sedimentation and diagenesis.
M.N. Hill (ed.) The Sea, 3:583 - 619.
Interscience.

KAZAKOV, A.V., 1937.
The phosphorite facies and the genesis of phosphorites
Geological investigations of agricultural ores, USSR.
USSR Sci. Inst. Fertilizers and Insectofungicides Trans., no. 142, p. 95 - 113.
(Special issue published in English for 17th Internat. Geol. Cong.)

KOLODNY, Y. and KAPLAN, I.R., 1970.
Uranium isotopes in sea floor phosphorites.
Geochim. Cosmochim. Acta 34:3 - 24.

KRUMBEIN, W.C. and SLOSS, I.L., 1963.
Stratigraphy and Sedimentation, p. 269
Sec. ed. Ed. Gilluly and Woodford.

LATIMER, W. M., 1952.
The oxidation states of the elements and their potentials in aqeous solutions.
2nd ed. p. 302.

McKELVEY, V.E. and NELSON,J.M., 1950.
Characteristics of marine uranium bearing sedimentary rocks.
Econ. Geol. 45:35 - 53.

McCLAINE, L.A., BULLWINKEL, E.P. and HUGGINS, J.C., 1956.
The carbonate chemistry of uranium.
I. Intern. Conf. Peaceful Use Atomic Energy, Proc.
8:26 - 37.

MILLER, L.J., 1958.
The chemical environment of pitchblende.
Econ. Geol. 53:521 - 545.

NEUMAN, W.F., NEUMAN, M.W., MAIN, E.R. and MULRYAN, B.J., 1949.
The deposition of uranium in bone. V. Ion exchange studies.
J. Biol. Chem. 179:335 - 340.

ODUM, E.F., 1959.
Fundamentals of Ecology, p. 337
2nd ed. Saunders, Philadelphia & London.

ODUM, E.F., 1971.
Samspelet i naturen. En introduktion till ekologien.
Wahlström & Widstrand, Stockholm.

RITTENBERG, S.C., EMERY, K.O. and ORR, W.L., 1955.
Regeneration of nutrients in sediments of marine basins.
Deep-Sea Res., 3:23 - 45.

ROSS, V.F., 1952.
Autoradiographic study of marine shales.
Econ. Geol., 47:8.

RYNNINGER, R., 1957.
Occurrence of uranium in Swedish black shales.
Geol. Fören. Stockholm förh., 79. p. 88.

SHELDON, R.P., 1959.
Geochemistry of uranium in phosporites and black shales of the Phosphoria formation.
Bull U.S. Geol. Surv. 1084 - D:83 - 113.

SOROKIN, YU. I., 1962.
Mikroflora gruntov Chernogo morya. (The Ground Microflora of the Black sea.)
Mikrobiologiya, 31:5.

STERNER, H., 1971.
Orientering om mikrosondanalys.
TPM-MF-108. AB Atomenergi.

SWANSON, V.E., 1961.
Geology and geochemistry of uranium in marine black shales. A review.
Geol. Surv. Prof. Paper 356 - C.

WEDEPOHL, K.H., 1969.
Handbook of Geochemistry.
Berlin-Heidelberg-New York. Springer.

WELLER, J.M., 1959.
Compaction of sediments.
Am. Assoc. Petr. Geologists Bull. 43:273 - 310.

ZO BELL, C.E., 1943.
Bacteria as a geological agent with particular reference to petroleum.
Petrol. Worlds, 40:30 - 43.

ZO BELL, C.E., 1958.
Ecology of sulfate reducing bacteria.
Producer´s Monthly, 22:7.

III GEOKEMISK ANRIKNING AV U, Mo OCH V I KEROGEN FRÅN ALUNSKIFFERS BERGARTSMATERIAL.

/Geochemical enrichment of U, Mo and V in kerogene from the alum shale with associated rocks/.

INNEHÅLL sid

III:1 INLEDNING

Anrikningsmekanismer för U, Mo och V i bioliter 98

Huminsyror 98

Övriga anrikningsmekanismer 99

III:2 TIDIGARE UNDERSÖKNING AV Mo och V I SVENSK ALUNSKIFFER 99

III:3 SEKUNDÄR ANRIKNING VID METALLERS MOBILISERING UR LÖSNINGAR UNDER SENARE DIAGENETISKA FÖRÄNDRINGAR 100

III:4 GENETISKA SAMBAND MELLAN BERGARTSMATERIALEN I ALUNSKIFFER 100

III:5 MATERIAL OCH METODER

Principalkomponentanalysens användningsområden och teoretiska bakgrund 101

III:6 RESULTAT OCH DISKUSSION 102

Halter och fördelning av Mo och V i en borrkärna 102

PCA-analys 102

Bivariata korrelationer 108

Kerogenets beräknade metallhalter i orsten, alunskiffer och kolm 111

Sammanfattning och slutsatser 114

III:7 NÅGRA ASPEKTER PÅ BIOLITERS EKONOMISKA BETYDELSE 115

III:8 LITTERATUR 117

"Many of the current major unsolved problems in geology are concerned with transportation of uranium. The solution of these problems require qualitative physical and chemical data from the laboratory, supported by field evidence. Most studies to date on these topics have been mere beginnings or at least leave important questions unanswered."

L D Everhart, 1958.

III:1 Inledning

Anrikningsmekanismer för U, Mo och V i fossila organiska avlagringar.

Både Mo och V anrikas tillsammans med uran i fossila organiska avlagringar (bioliter). Redan innan jonbytesprocesser var kända, observerade Thompson och Way, 1850, i England egenskaper hos åkerjord, som gjorde denna benägen för jonbyte. A E Nordenskjöld fann 1890 U i svensk kolm från kambroordovicisk alunskiffer. 1914 fann Hess U, Mo och V i fossilt trä från Colorado-sandsten. Beyschlag fann 1921 uran i torv.

Vernadsky beskrev 1930 uran associerat med vanadin i fossila organiska substanser, men frågan om sambandet mellan dessa element stod obesvarad. Goldschmidt, 1937, och Goldschmidt och Peters, 1933, fann anrikning av ett flertal metaller i kol, bland dem Mo.

Goldschmidt försökte förklara anrikningsmekanismen för metaller i kol genom att fästa uppmärksamheten på levande växters upptagande av metaller ur jord och omsättning i blad och stammar. En lokal anrikning sker vid jordytan och metallerna går in i nya kretslopp. Andra orsaker till anrikning var adsorption på ytan av Mn-och Fe-hydroxider eller genom utfällning med H_2S som följd av förruttnelse av organiska substanser under vatten vid anaeroba betingelser.

Huminsyror

Szalay utförde från början av 1950-talet med medarbetare ett mångårigt experimentarbete som visade huminsyrors roll vid adsorption av metaller ur naturliga vatten. Upptagande av uran i växter har inget med dessas livsprocesser att göra.

För att bilda ett gram torrsubstans behöver växter 500 g H_2O. Förh. 1:500 är för litet för att förklara den höga anrikningsfaktorn för uran i bioliter 10.000:1. Anrikningen måste äga rum på ytan av döda växtsubstanser, som förmultnar under vatten.

Med experiment visade Szalay, 1952, att urans samband med fossila växter innebär en reversibel jonbytesprocess. Skakas ett torvprov med en utspädd lösning av uranylnitrat vid pH 4-6 kommer uranyl-katjoner snart att försvinna från lösningen och en jämvikt inträder. Upprepas skakningarna vid varierande halter av uranyljoner nås snart en halt, där torvprovet är mättat och adsorptionen slutar att öka vid ökad UO_2^{2+}-koncentration. Separeras torven från lösningen och bestäms uranhalterna i båda proven fås en adsorptionsisoterm med regelbundet förlopp. Stegringen av uranadsorptionen är starkast vid låga uranhalter, men ett visst "tak" nås snart. Detta inträffar vid den geokemiska anrikningsfaktorn (GEF) för uran. För torv är storleksordningen av densamma 10.000:1, när uran mäts i g ekv/g. Szalay mätte GEF för ett flertal andra mikroemelent i torv. För VO^{2+} var denna faktor $5{,}0 \cdot 10^4$ och för MoO_4^{2-}, $2{,}0 \cdot 10^2$.

Tillsammans med Szilagyi, 1967, fann Szalay att molybden och vanadin migrerar i form av VO_3^--joner som vanadat och MoO_4^{2+}-joner som molybdat. Dessa reduceras av torv och fixeras som VO_2^{2+}-joner och Mo^{5+}-joner. Reduktionen inträffar även under luftade förhållanden. Fixeringen är av samma slag, som den tidigare nämnda jonbytes-processen för uran (I).

Huminföreningar är några av de mest allmänt utbredda naturprodukterna på jordytan. Förutom i torv uppträder de i jord, sjöar, floder och i havet. Trots deras omfattande utbredning är deras egenskaper litet kända. Deras förmåga att lösa metalloxider och hydroxider till stabila lösningar gör, att dessa kan transporteras som metallorganiska komplex i jord och vatten vid pH-värden, vid vilka dessa metaller annars är olösliga.

Övriga anrikningsmekanismer

I havsvatten är halterna av Mo och V mycket låga. V-halten är (Vinogradov, 1953) 1.10^{-7} - 4.10^{-8}%, Mo-halten (Krauskopf, 1956) 3.10^{-7} - 10.10^{-7}%. Förutom adsorption till organiska substanser kan flera anrikningsmekanismer ha varit verksamma vid havsvattnets utarmning:

- Adsorption på lermineral, Fe- och Mn-oxider, utfällning som sulfider och upptagande av levande organismer. (Krauskopf, 1956).

Algen Laminaria digitata innehåller 5.10^{-3}% V i askan (Vinogradov, 1953). V har rapporterats kvantitativt i andra brunalger, 2.10^{-4}% (Black och Mitchell, 1952).

Mo anrikas av blå-gröna alger (Cyanophyceae) och rödalger (Rhodophyta) enligt Vinogradov, 1953.

Mycken uppmärksamhet har ägnats av forskare åt marina bentoniska organismer, vilkas blod innehåller vanadin (Ascidier och Holothurier). Vanadin tros av vissa författare koncentreras av organismer genom upptagande av vanadinhaltig dy från botten, där det koncentrerats genom sönderfall av organismer (Bertrand, 1959), andra författare anger direkt koncentration ur havsvatten genom hämocyter i blodet (Vebb, 1939, Kalk, 1963).

III:2 Tidigare undersökningar av U, Mo och V i svensk alunskiffer.

Westergård utförde 1944 i samband med borrningar undersökningar över Sveriges tillgångar på alunskiffrar i Skåne, Östergötland och Öland. Kemiska analyser på U, Mo och V utfördes.

Assarson, 1941, försökte vid en geologisk inventering av alunskiffer från Närke, Kinnekulle och Östergötland bestämma sättet för vanadins och molybdens förekomst. Assarson fann ingen anledning att anta, att metallerna var bundna vid organiska ämnen. Svavel hölls för mer sannolikt, ehuru det var oklart.

Armands, 1972, försökte separera pyrit från alunskiffer och analysera fraktionerna separat för att undersöka elementens anrikning i respektive faser. Resultaten gav ej utslag åt något håll. Elementen hade en anrikningsfaktor i pyrit för Mo, 0,9 och för V, 0,4 i medeltal.

Mellan V och pyrit fanns statistisk överensstämmelse.

III:3 Sekundär anrikning vid metallers mobilisering ur lösningar under senare diagenetiska förändringar

Närvaro i bergolja av U, Mo och V som metallorganiska komplex är ett bevis för att metallers ursprungliga positioner i ett bituminöst sediment kan ändras genom transport. Det är emellertid osäkert vilka beståndsdelar i de interstitiella lösningarna som är förmedlare av transporten. (Breger och Deul, 1958). Sannolikt har vattnet den största betydelsen genom sin polaritet, när det gäller transport av metalljoner. Vattnet innehåller emellertid organiska ämnen i dispergerat tillstånd, vilka kan plocka upp metaller ur vattenfasen genom bindning till organiska molekyler. Bindningen tros ske i fasgränsen vatten/olja (Dunning, Moore, 1953, 1954). För anrikning av V är porfyriner betydelsefulla.

I alunskifferns bergartsmaterial har uran vid diagenes mobiliserats i lösningar (II) och till en del kommit att bindas i fosforiter. De vägar Mo och V följt är obekanta.

Efter diagenetiska förändringar finns de fortfarande i anslutning till kerogen. Det mest signifikanta sambandet med det organiska har metallerna i orsten. Denna har vid undersökningen kommit att framstå som ett vid senare diagenes ur interstitiella lösningar genom karbonatutfällning nybildat sediment.

Orstenens uppkomstsätt har tidigare varit svårt att förklara.

III:4 Genetiska samband mellan bergartsmaterialen i alunskiffer

Alunskifferformationens metallinnehåll antas ha tillförts det ursprungliga på organiskt material anrikade sedimentet genom adsorption ur vattenlösning, reduktion och utfällning (Szalay, 1969).

Vid diagenetiska förändringar, vilka bl a inneburit nedbrytning av det organiska materialet, kan förändringar ha skett i den ursprungliga fördelningen mellan metallhalterna. Nya metallkombinationer kan ha kommit att uppträda i det nybildade materialet. För uran kan övergång från reducerande till oxiderande miljö betytt upplösning och bortransport.

Kolm, vilken uppträder i bergartsprofilens nedre del i form av mer eller mindre oregelbundna klumpar, linser eller skikt, antas ha uppkommit ur ett finkornigt organiskt sediment med högt humininnehåll och med stor adsorberande yta. Genom sina höga

metallhalter och organiska innehåll har det kommit att bli det av mikroorganismer i första hand utnyttjade materialet. Kolmkerogen bär vanligen spår av höggradig nedbrytning och polymerisation. Kolmbildningen antas ha ägt rum under starkt reducerande betingelser med hög halt av H_2S och låg karbonathalt i sedimentets interstitiella lösningar. Ibland uppträder höga kolhalter i provmaterial från alunskiffer, utan tecken på att nedbrytning och kolmbildning skett.

Under oxiderande betingelser uppträdde i de interstitiella lösningarna karbonat och bikarbonat, bildat genom oxidation av kolhaltigt material. Orstenen uppträder som konkretioner både tillsammans med alunskiffer och kolm. Dess halt av sönderfallande organiska föreningar har föranlett benämningen stinkkalk. Genetiskt sett kan som nyss nämnts dess ursprung ha varit karbonathaltiga lösningar mobiliserade genom kompression.

Det förhållandet, att orsten också uppträder i sammanhängande horisonter, bankar, kan vara ett uttryck för perioder av jämförelsevis långvarig oxidation vid lågt vattenstånd och minskat vattentryck.

III:5 Material och metoder

Analysmaterialet, detsamma som beskrivits i del I, sid 35 kompletterades med kemiska analyser på Mo och V. Dessa utfördes enligt standardmetoder. Eftersom, som nämnts tidigare, närvaro av kolhaltiga substanser antas vara en förutsättning för naturlig anrikning även av Mo och V i bioliter, har deras samband med organiskt kol undersökts med statistiska metoder, principalkomponentanalys (PCA) och linjär regressionsanalys i alunskifferns bergartsmaterial. PCA-metoden är utarbetad vid Paleontologiska institutionen, Uppsala.

Betydande olikheter i förhållande till C_{org} har kunnat konstateras mellan de oftast inbördes väl korrelerade Mo, V och uran. Medan uran oftas uppträder i positiv samvariation till C_{org} i kolm och alunskiffer visar Mo och V exempel på både positiv och negativ samvariation med varandra och med organiskt kol.

Principalkomponentanalysens användningsområden och teoretiska bakgrund

Principalkomponentanalysen tillhör multivariantanalysen och utvecklades redan på 30-talet (Blackith och Reyment, 1971) men har blivit mera allmänt tillämpad först under de senaste 10 åren. Den kan speciellt användas för att undersöka variablers beroende av varandra i en serie observationer, särskilt när inga påtagliga samband kan konstateras med konventionella metoder, d v s univariata och bivariata jämförelser.

Metoden tillåter bl a uppskattning av storleken av de bidrag, som var och en av komponenterna U, Mo och V ger till den totala variationen av element med organiskt kol i varje material för sig. Ur praktiskt synpunkt kan rent allmänt upplysningar av det

vara värdefulla, när det gäller försök att anrika metaller ur deras ursprungsmaterial.

Det bidrag varje komponent ger till variationen kan fås ur ekvationer av typen

$$Y_i = a_{i1}X_1 + a_{i2}X_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots a_{ip}X_p,$$

där Y_i betecknar principalkomponenten, p antalet variabler, koefficienten a_i de respektive egenvektorernas element och $X_1 \ldots\ldots\ldots X_p$ variablerna. Komponenterna erhålles ur variablernas kovariansmatricer genom något standardförfarande för beräkning av egenvärden och egenvektorer. Komponenten Y_1, första principalkomponenten, ger det största bidraget till variansen V. Komponenterna är sinsemellan icke korrelerade. Vidare är variansen, V, alltid lika med antalet variabler.

III:6 Resultat och diskussion

Halter och fördelning av Mo och V i en borrkärna. Jämförelse med uranfördelningen. Medelhalter i orsten, skiffer och kolm. (Tab 1-3).

På fig 1 är fördelningskurvorna för Mo och V inlagda jämte motsvarande kurvor för halterna av U och C_{org}.

Intressant är, att Mo och V båda uppvisar ett sinsemellan likartat, men från uran delvis avvikande fördelningsmönster. Kolm är den mest renodlade bioliten med hög huminhalt och mycket anmärkningsvärt är det faktum, att halterna i kolm i en del av materialet är lägre än i skiffer.

Allmänt gäller, att Mo och V visar en jämn fördelning med låga halter och endast mindre avvikelser från resp medelvärden. En mindre grad av anrikning uppträder i uranskifferns bottenskikt.

Medeltal för 17 kolmprover var: V 0,027% och Mo, 0,021%. Medeltal för 31 skifferprover var: V 0,065% och Mo 0,029%. Orsten visar, liksom när det gäller uran, låga medelhalter för V och Mo, 0,008% och 0,005% resp. (22 analyser).

PCA-analys

Alunskiffer

Vid principalkomponentanalys sorteras analyser med likartade variationsriktningar ut ur analysmaterialet och samtidigt beräknas automatiskt omfattningen av de olika variationsriktningarna i procent av den totala variationen.

Första principalkomponenten motsvarar den vanligast förekommande variationstypen o s v.

Det vanligaste fördelningsmönstret i alunskiffer mellan halterna av C_{org}, U, Mo och V, är en lika avvägd samvariation dem emel-

Fig. 1 Borrkärna av överkambrisk alunskiffer från Ranstads-området. Fördelning av halter U, Mo och V (skala A) $C_{org.}$ (skala B) och C_{CO_3} (skala C).%

Bore core of Upper Cambrian alum shale from the region of Ranstad. Distribution (%) of U, Mo and V (scale A) $C_{org.}$ (scale B) and C_{CO_3} (scale C).

TABELL 1

Uranskiffer Sammanställning av halter i % av U, Mo, V med halten $C_{org.}$ från en borrkärna i nuvarande dagbrott. (31 analyser).

Ö 5/539/70 m under markytan	U %	Mo %	V %	C_{org} %	S:a % U + V + Mo
3,10	0,013	0,021	0,020	7,0	0,054
4,80	0,018	0,025	0,065	18,7	0,108
6,455	0,022	0,037	0,038	15,4	0,097
6,483	0,026	0,028	0,038	16,4	0,092
6,574	0,090	0,030	0,060	16,8	0,180
6,584	0,070	0,030	0,070	14,7	0,170
7,580	0,021	0,033	0,052	13,8	0,106
7,610	0,017	0,032	0,052	16,8	0,101
7,630	0,021	0,034	0,054	18,0	0,109
7,650	0,021	0,033	0,047	16,7	0,101
7,670	0,024	0,033	0,046	14,5	0,103
7,690	0,024	0,035	0,047	14,3	0,106
7,81	0,027	0,033	0,045	15,6	0,105
7,83	0,018	0,030	0,042	13,4	0,090
7,85	0,013	0,018	0,036	14,2	0,067
7,87	0,030	0,027	0,043	12,4	0,100
7,89	0,023	0,027	0,051	13,7	0,101
7,91	0,024	0,027	0,050	11,8	0,101
7,93	0,027	0,032	0,060	12,2	0,119
7,95	0,027	0,031	0,054	12,0	0,112
8,160	0,028	0,020	0,070	13,4	0,118
8,175	0,040	0,040	0,100	15,8	0,180
8,200	0.050	0,030	0,100	15,3	0,180
8,230	0,040	0,030	0,110	13,2	0,180
8,250	0,060	0,030	0,120	13,0	0,210
8,270	0,022	0,030	0,120	10,7	0,172
8,440	0,019	0,040	0,100	17,5	0,159
8,470	0,034	0,020	0,111	17,1	0,165
8,67	0,016	0,020	0,080	10,8	0,116
9,52	0,014	0,030	0,080	11,5	0,124
9,80	0,015	0,015	0,065	12,4	0,095
M:	0,0288	0,0291	0,065	14,2	0,123

TABELL 2

Kolm

Sammanställning av analysdata från kolmprover (lösa stycken) från dagbrottet (17 analyser).

Provmaterial Beteckning		C_{org} %	% U	% Mo	% V	S:a % U + V + Mo
12	II:5	25,5	0,128	0,044	0,042	0,214
15	VIII:3	36,2	0,310	0,020	0,020	0,350
4	XIII:1	39,8	0,270	0,012	0,032	0,314
5	XIII:2	43,3	0,370	0,017	0,036	0,423
14	IX:1	44,5	0,360	0,050	0,050	0,460
1	XIII:9	58,8	0,560	0,010	0,026	0,596
6	XIII:3	61,1	0,560	0,009	0,030	0,599
13	IX:3	64,2	0,530	0,050	0,030	0,610
7	XIII:4	63,3	0,600	0,007	0,024	0,631
2	XIII:10	63,7	0,480	0,007	0,015	0,502
16	VIII:2	66,1	0,500	0,050	0,030	0,580
10	XIII:7	66,2	0,710	0,007	0,027	0,744
3	XIII:11	67,6	0,540	0,008	0,015	0,563
9	XIII:6	67,7	0,640	0,007	0,017	0,664
8	XIII:5	67,8	0,650	0,006	0,021	0,677
11	XIII:8	69,1	0,680	0,006	0,018	0,704
17	VIII:1	70,6	0,630	0,050	0,020	0,700
	M	57,4	0,501	0,021	0,027	0,549

TABELL 3

Orsten

Sammanställning av halter i % av U, Mo och V med halten $C_{org.}$ från 22 orstensprover ur dagbrottet.

Provmaterial Beteckning	C_{org} %	U %	Mo %	V %	S:a % U + Mo + V
XXI:9	0,30	0,0076	0,0015	0,003	0,0121
XXI:10	0,50	0,0126	0,0005	0,004	0,0171
XXI:12	0,50	0,0072	0,0003	0,003	0,0105
XXI:7	0,70	0,0106	0,0007	0,004	0,0153
Bk 9,23-9,25 m	0,70	0,0038	0,010	0,010	0,0238
XVI:7	1,10	0,0040	0,002	0,003	0,0090
XXI:11	1,10	0,0048	0,0007	0,003	0,0058
XVI:3	1,10	0,0230	0,002	0,003	0,0280
XVI: 2	1,20	0,0060	0,002	0,003	0,0110
XVI:5	1,50	0,0090	0,002	0,003	0,0140
XXI:3	1,80	0,0083	0,003	0,003	0,0143
XXI:8	2,20	0,0050	0,001	0,004	0,0100
XXI:1	2,20	0,0055	0,003	0,002	0,0105
XXI:6	2,60	0,0042	0,005	0,002	0,0112
XXI:2	2,80	0,0095	0,003	0,003	0,0155
XXI:4	3,00	0,0054	0,004	0,003	0,0124
XXI:5	3,50	0,0045	0,002	0,003	0,0095
XVI:6	4,28	0,003	0,003	0,010	0,0160
XVI:1	4,80	0,005	0,006	0,008	0,0190
Bk 3,1 m	7,10	0,013	0,021	0,020	0,0540
XVI:5	9,10	0,005	0,010	0,020	0,0350
XVI:8	13,20	0,006	0,028	0,056	0,0900
M	2,97	0,007	0,005	0,008	0,0202

lan. Denna fördelningstyp omfattar 40% av variationen och motsvarar första principalkomponenten. (Tab 5).

Samvariationen betyder i praktiken, att om kolhalterna i analysmaterialet ökar, bör också halterna av de nämnda metallerna öka i viss proportion till kolhalterna. Exempel på en analys med en sådan "normal" haltfördelning är: C_{org} 13,7%, U 0,023%, Mo 0,027% och V 0,051% (tab 1, bk 7,89 m). Denna överensstämmer mycket bra med haltfördelningen i medeltal. I en annan variationsriktning, 17,6% av variationen, varierar kolhalterna i motsatt riktning gentemot metallhalterna. Exempel på denna typ av analyser i analysmaterialet är: C_{org} 18,7%, U 0,018%, Mo 0,025% och V 0,65%. (Bk 4,80 m).

I en tredje variationsriktning samvarierar Mo svagt med de övriga komponenterna och med halten C_{org}. Exempel på en sådan analys är:

C_{org} 16,8%, U 0,09%, Mo 0,030% och V 0,060%. (Bk 6,574 m).

Avvikelserna från det vanligaste fördelningsmönstret - samvariationen - kan bero på underrepresentation i kerogen av metaller beroende på bristande tillgång, eller på förstörelse av kerogen vid oxidation, varvid metallhalterna ökat. Förändringar i den ena eller andra riktningen kan också ha berott på mobilisering under diagenesen.

Kolm

I kolmmaterialet omfattar samvariationen mellan elementen endast 22%, och här är andra variationsriktningar än i alunskiffer företrädda.

Första principalkomponenten, som omfattar ca 70%, ger uttryck för en samvariation mellan halten U och C_{org} i motsatt riktning mot halterna av Mo och V. Dessa senare metaller är således mycket underrepresenterade i kolmkerogenet. (Tab 5).

Exempel på analyser med detta variationsmönster är:

C_{org} 63,7%, U 0,48%, Mo 0,007%, V 0,024%.
Detta överensstämmer väl med medeltalet av haltfördelningen i kolm.

Den ojämna haltfördelningen kan ha berott på, att de primära jämviktsförhållandena störts under diagenesen genom mobilisering av V och Mo i lösningar.

Orsten

I orstensmaterialet dominerar helt ytterligare ett annat fördelningsmönster: samvariationen mellan halterna av Mo, V och C_{org} i motsatt riktning mot uranhalterna. Denna variationsriktning motsvaras av första och andra principalkomponenterna och omfattar ca 95% av den totala variationen.

Här har förelegat en för uran ogynnsam sedimentationsmiljö, som lett till underrepresentation i kerogenet och en överrepresenta-

tion av övriga metaller i jämförelse med kolm.

Avsaknad av samvariation mellan alla metallerna tyder på att fördelningen i orsten är resultat av nybildning under diagenes.

Bivariata korrelationer

Om man sammanställer resultatet av datamaskinens bivariata (Pearsonianska) korrelationer för de olika spårelementen med organiskt kol samt vanadins, molybdens och urans inbördes korrelationer i de tre olika bergartsmaterialen fås nedanstående resultat (Tab 4).

Korrelerade element	Orsten	Alunskiffer	Kolm
U/C	-0,16	0,20	0,95
V/C	0,90	0,13	-0,65
Mo/C	0,85	0,26	-0,23
Mo/V	0,91	-0,02	0,56
V/U	-0,20	0,49	-0,65

Tabell 4. Bivariata korrelationer för orsten, skiffer och kolm.

Av resultaten kan bl a ses de olika elementens varierade grad av korrelation till organiskt kol beroende på vilken bergart de befinner sig i. De stora olikheterna förefinns som synes mellan orstenen å ena sidan och kolm å den andra.

Av särskilt intresse är orstenens mycket höga korrelation mellan Mo/C, Mo/V och V/C och de tämligen höga värdena för kolmens korrelation U/C, Mo/V och V/U, V/C, de sistnämnda båda negativa.

Alunskifferns genomgående rätt låga korrelationsvärden återspeglar denna bergarts heterogenitet.

Utförs en sådan undersökning med enbart alunskiffer får man som synes korrelationer mellan organiskt kol och de olika spårelementen som är mycket svaga och intetsägande, d v s ej signifikanta. Det tydligare utslag man får vid det samtidiga utnyttjandet av allt material i alunskiffer är således till godo vid försök att tolka sambanden. Man erhåller även en uppfattning av de befintliga variationsriktningarna i materialet, något som ej framträder vid ytlig behandling eller analys av mätserierna. Även andra data än direkta sifferuppgifter matas automatiskt fram. Punkterna i fig 2 utgör en grafisk analys av de två första principalkomponenterna för kolm, d v s de transformerade vär-

Tab. 5 Statistiska data. PCA Principalkomponenter och egenvektorer.

	Varianser för principalkomponenter:					Principalkomponenter och egenvektorer för resp. variabler			
Alunskiffer:	1,6179	1,1784	0,70235	0,50136		1	2	3	4
N = 22	% 40,4	29,5	17,6	12,5	U	-0,6363	-0,2508	-0,1415	0,7157
					Mo	-0,2339	0,7231	-0,6448	-0,0820
					V	-0,5913	-0,3928	-0,1382	-0,6907
					$C_{org.}$	-0,4369	-0,5098	0,7384	-0,0637
Kolm:	2,774	0,875	0,319	0,0313	U	0,5594	-0,2951	-0,3574	0,6872
N = 17	% 69,3	21,9	8,0	0,8	MO	-0,3623	-0,8120	0,4257	0,1677
					V	-0,5172	-0,2204	-0,8209	-0,1006
					$C_{org.}$	0,5369	-0,4527	-0,1310	-0,6997
Orsten:	2,790	1,0	0,1358	0,0758	U	0,0845	0,9901	0,1118	-0,0008
N = 22	% 69,8	25,0	3,4	1,9	Mo	-0,5719	0,1189	-0,6247	-0,5182
					V	-0,5820	0,0639	-0,1201	0,8017
					$C_{org.}$	-0,5719	-0,0377	0,7634	-0,2978

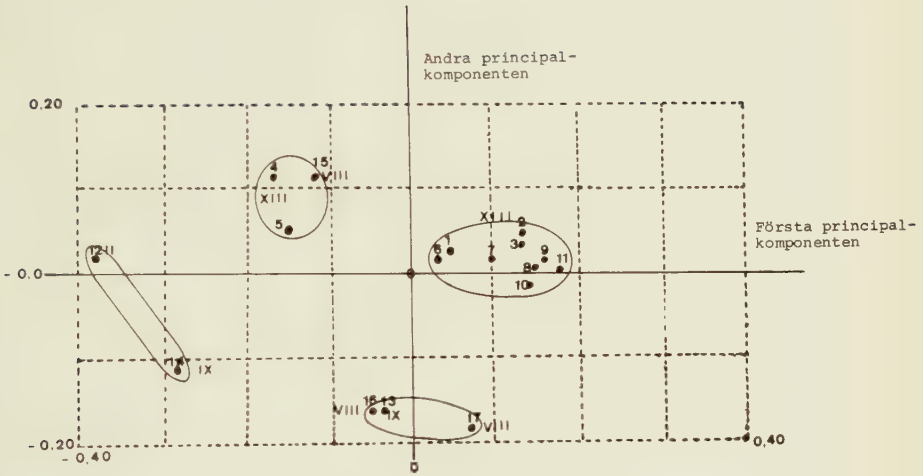


Fig. 2 Kolm. Första principalkomponentens transformerade värden för egenvektorerna avsatta mot andra principalkomponentens.

Romerska siffror: provmaterialbeteckningar.
Arabiska: numrerade egenvektorer.

Närvaro av flera spridda punktgrupper avslöjar, att flera olika variationsriktningar för U, Mo, V och $C_{org.}$ existerar i analysmaterialet.

Chart showing the relationships of the transformed eigenvectors of the first principal component to the scores of the second.

'Roman numerals: sample notations.
Arabian numbers: eigenvectors.
Clusters of points indicate different directions of variation in the distribution of U, Mo, V and $C_{org.}$

dena för samtliga observationsvektorer. Närvaro av spridda punktgrupper avslöjar analysmaterialets heterogena karaktär.

Kerogenets beräknade metallhalter i orsten, alunskiffer och kolm

Sambandet mellan kerogenkomponenterna i resp bergartsmaterial uttryckt som % C_{org} och metallerna U, Mo och V förefaller mycket klart, om summan i % av resp metaller i analysmaterialen korreleras i bivariat korrelation mot halten C_{org} med linjär regressionsanalys.

Härvid har ingen åtskillnad gjorts mellan de olika bergartsmaterialens kerogen, vilka alla betraktas som likartat sammansatta. Detta antagande har sitt berättigande, eftersom enligt vad som är känt, de paleogeografiska förhållandena varit likartade och kerogenets ursprungsmaterial, levande organismer, varit ensartade under överkambrium.

Enligt detta betraktelsesätt erhålles en hög grad av samvariation mellan kerogen och resp metallers summa. (Fig 3, Tab 7).

Den i kerogenet samlade metallhalten har i hela bergartsmaterialet en i det närmaste konstant storlek, som approximativt närmar sig 1% av kerogenkolhalten.

Ur geokemisk synpunkt betyder detta, att metaller kan ha ersatt varandra i tävlan om platser i den organiska strukturen, där endast ett begränsat antal platser stått till förfogande, och att ett adsorptionstak nåtts (Szalay, 1969). Kerogenets kolhalt är approximativt 70%.

Av tab 6 ses, att maxvärdet för metallhalten i resp kerogen närmar sig 1% av kolhalten i riktning från orsten mot kolm. Denna har erbjudit speciellt för uran gynnsamma bindningsbetingelser, vilket gjort, att U intagit de flesta lediga platserna i kerogenet.

Tab 6 visar den inbördes fördelningen mellan metallerna i resp kerogen. Skiffer- och orstenskerogen innehåller i medeltal 0,2% uran, kolmkerogen 0,87%, räknat på halten rent kol.

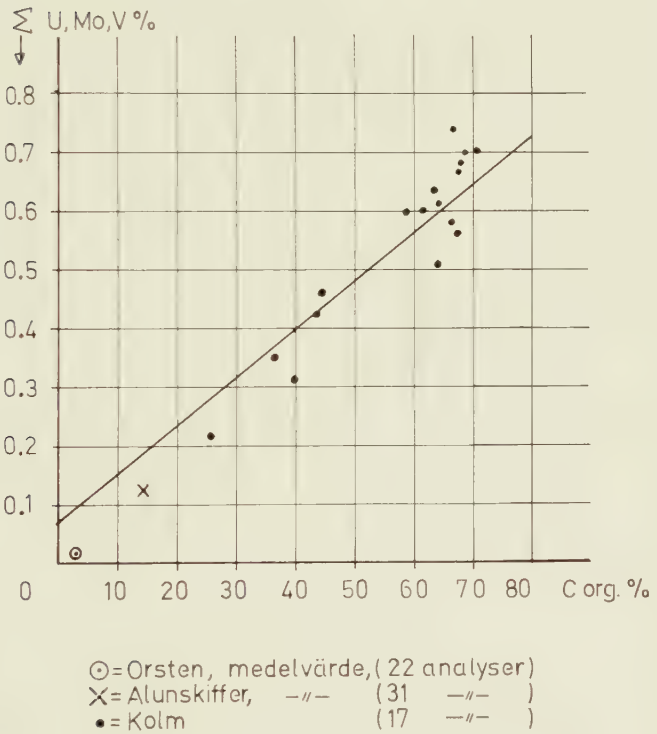
Sammanfattningsvis antyder metallernas i de närmaste konstanta uppträdande på, att betydande diagenetiska förändringar skett, och att efter desamma ett tillstånd av kemisk jämvikt inträtt.

Bergart	% C_{org}	Halt U	Halt Mo	Halt V	S:a %
Orsten	2,97	0,24	0,17	0,27	0,68
Alunskiffer	14,2	0,20	0,21	0,46	0,87
Kolm	57,4	0,87	0,05	0,04	0,96

Tabell 6. Halter av U, Mo och V i % av halten kerogenkol från alunskifferns bergartsmaterial.

Fig. 3 Samband mellan Σ % U, Mo och V och halten kerogenkol i alunskiffers olika bergarter.

Regressionslinjens läge nära diagrammets diagonal tyder på, att metallerna bundits till $C_{org.}$ med kemisk bindning.



Relationships between the per cent sums of U, Mo V and the total organic content of alum shale with associated rocks.

The position of the regression line close to the diagonal indicates chemical bonding between metals and organic carbon content.

Tabell 7 Erhållna data vid korrelation X = % Corg. Y = Σ% U, Mo, V

Nr.	Bergartsmaterial	r_o	r	r_1	A	B	C	D	X_m	S_x	Y_m	S_y
1.	Uranskiffer	-0,32	0,04	0,40	0,115	$0,698 \cdot 10^{-3}$	14,087	2,5213	14,40	2,21	0,126	0,037
2.	Kolm	0,82	<u>0,94</u>	0,98	-0,038	0,0102	10,20	85,803	56,96	14,17	0,545	0,155
3.	Orsten	0,74	<u>0,89</u>	0,96	$0,249 \cdot 10^{-2}$	$0,54 \cdot 10^{-2}$	0,273	147,68	3,169	3,265	0,0196	0,0197
4.	Alunskiffer + kolm + orsten	0,92	<u>0,95</u>	0,97	0,07	0,00835	-6,226	108,67	14,88	25,24	0,194	0,221

r_o = undre konfidensgräns (95 %) för korrelationskoefficienten

r = korrelationskoefficienten

r_1 = övre konfidensgräns (95 %) för korrelationskoefficienten

x_m = Medelvärdet av x

S_x = Standarddeviationen för x

Analogt för Y_m och S_y.

Understruket: signifikant korrelation

Betraktas uranhalterna i kerogenen i relation till havsvattnets medelhalt, $1{,}5.10^{-3}$ g U/ton, fås en anrikningsfaktor för uran av storleksordningen 1.10^6 - 2.10^6 i alunskifferkerogen och 6.10^6 i kolmkerogen. Dessa anrikningar blir högre, än om man utgår från de i bergarterna naturligt uppträdande halterna, där storleksordningen för uranskiffer, 2.10^5, även den redan är 10 gånger högre än det av Szalay angivna värdet för G.E.F. för uran i torv, 10^4.

Vid flotationsförsök med 13 element med avseende på dessas affinitet till kol i några olika organiska föreningar fann Zubovik et al., 1961, att flera egenskaper hos elementen bestämde stabiliteten i bindningen till organiskt kol. Försöksresultaten överensstämde bäst med storleksordningen hos jonpotentialerna, Z/L, där L = jonradien och Z = jonslagets laddning. Andra egenskaper av betydelse för affiniteten till kol var jonens koordinationstal och bindningens karaktär (jon- eller kovalent bindning).

Ytterligare egenskaper av betydelse för affiniteten till kol är omgivningens fysikaliskt-kemiska egenskaper (Eh och pH).

En förklaring till att just metallerna U, Mo, V, Ti och Y uppträder tillsammans inom ett snävt haltområde i alunskifferns bergartsmaterial kan ligga i dessa elements jonpotentialer, vilka alla har ett intermediärt läge i jonpotentialskalan.

Sammanfattning och slutsatser

Vid statistiskt studium med PCA-analys och regressionsanalys av samvariationen mellan halterna av U, Mo och V med halten kerogenkol i alunskifferns bergartsmaterial har följande slutsatser dragits:

1. Alunskifferformationen har efter sedimentationen varit utsatt för betydande diagenetiska förändringar, vilka resulterat i mikrobiell nedbrytning av sediment med hög kerogen- och metallhalt (kolm) och nybildning av karbonathaltiga sediment (orsten).

2. Inre lösningar har till en del förändrat den ursprungliga metallfördelningen i kerogen vid sedimentationen genom partiell mobilisering och transport. Sluttillståndet efter diagenes innebär emellertid, att ett tillstånd av kemisk jämvikt i de olika bergartsmaterialen uppnåtts.

3. Jämviktstillståndet ger uttryck för att metaller ersatt varandra i den organiska strukturen under diagenesen. Den totala metallhalten ($\lesssim$ % U, Mo och V) visade sig i de olika kerogenen i det närmaste konstant och nära 1%.

III:7 Några aspekter på bioliters ekonomiska betydelse

Som framgått av denna undersökning är den kemiska bindningen av metaller till huminämnen en universell företeelse. Denna har lett till anrikning av många metaller i shelfavlagringar inom kontinenternas randzoner och i insjöbäcken i alla geologiska epoker, där levande organismer existerat.

Den landhöjning, som pågått efter den kvartära nedisningen i vårt land, har tillfört jordbruket värdefulla spårmetaller i åkermarkerna.

Stora icke utnyttjade metallreserver finns i våra torvmossar. I en norrländsk torvmosse vid Masugnsbyn i N Lappland gjordes för ett decennium sedan fynd av uran (Armands och Landegren, 1960).

Kontinentala marina shelfavlagringar intill kontinentala plattformsbildningar från alla geologiska epoker, under vilka liv existerat, är våra f n viktigaste olje- och gasreserver.

Kerogenbergarter utgör genom sin allmänna förekomst värdefulla energireserver. De på jorden samlade tillgångarna på kerogen uppgår till $16{,}9.10^{14}$ ton. De är 500 gånger större än de kända kolavlagringarna och 20.000 gånger större än de kända petroleumreserverna på jorden. (Brooks och Shaw, 1973).

För hjälp vid utförande av den statistiska bearbetningen av analysmaterialet har författaren anledning att tacka Professor Richard Reyment, Paleontologiska institutionen vid Uppsala Universitet; för omfattande analysarbete, Fil mag Gunnar Tydén och Ingenjör Ulo Teder, AB Atomenergi, Nyköping.

För utförande av berggrundsborrningar vill jag tacka Gruvingenjör Olov Israelsson, AB Atomenergi, Ranstadsverket, och för teknisk assistans, Ingenjör Rolf Holmqvist, AB Atomenergi, Ranstadsverket.

ARMANDS, G, 1972.
Geochemical studies of uranium, molybdenum and vanadium in a Swedish alum shale.
Stockholm contributions in geology, Vol. XXVII:1.

ASSARSON, G, 1941
The vanadium content of Swedish oil shales and the nature of the occurrence of the vanadium.
Geol. fören. Stockholm förhandl., 63, p. 182.

ASSARSON, G and GRUNDULIS, V, 1961.
Chemical investigation of upper Cambrian shales at Hynneberg, Närke.
Geol. fören. Stockholm förhandl., Bd 83, H 3, 269-277.

BLACK, W A P and MITCHELL, H L, 1952.
Trace elements in the common brown algae and in sea water.
J Marine Biol. Assoc. U.K., 30,575.

BLACKITH, R E and REYMENT, R A, 1971.
Multivariate Morphometrics.
Academic Press London and New York.

BREGER, I A and DEUL, M, 1956.
The organic geochemistry of uranium.
Int. Conf. on the peaceful uses of atomic energy, vol. 6, p 418-421.

BROOKS, J, SHAW, G, 1973.
Origin and development of living systems.
Academic Press London and New York.

DUNNING, H N and MOORE, J W, 1953.
Interfacial activities and porphyrin contents of petroleum extracts.
Industr. and Eng. Chem., 45, 1759.

-----, 1954.
Properties of porphyrins in petroleum.
Industr. and Eng. Chem., 46, 1954.

EVERHART, D L, 1958.
Summary of unsolved problems and new trends in uranium geology.
Proc. Int. Conf. on the peaceful uses of atomic energy, vol. 2, p/1932, p. 310-314.

GOLDSCHMIDT, V M, 1937.
The principles of distribution of chemical elements in mineral and rocks.
Journ. of the Chem. soc., 655-673

HOLMBERG, B, 1923.
Skifferundersökningar II
Ing. vetensk. akad. handl. nr 16, Stockholm

KONONOVA, M M, 1966.
Soil organic matter.
Pergamon Press, London.

KRAUSKOPF, K B, 1956.
Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water.
Geochim. cosmochim. acta, 9, No 1-2.

NODDAK, I and NODDAK, W, 1939.
Die Häufigkeiten von schwermetallen in Meerestieren.
Arkiw zool. 32, A, No 4.

PARK, R, 1961.
Stable carbon isotope studies of crude oils and their prophyrin aggregates.
Geochim. cosmochim. acta, 22, 99-105.

PIERCE, A P, MYTTON, J W and BARNETT, P R, 1958
Geochemistry of uranium in organic substances in petroliferous rocks.
Proc. Int. conf. peaceful uses of atomic energy.
P/780, vol. 2, p 192-198.

RANKHAMA, K, SAHAMA, TH S, 1955
Geochemistry
Univ. Chicago Press, III Impress.

SZALAY, A, 1969.
Accumulation of uranium and other microelements in coal and organic shales and the role of humic acids in these geochemical enrichments.
Arkiv för mineralogi och geologi, Kungl Svenska Vetenskapsakademien, Bd 5, nr 3.

WEBB, D A, 1939.
Observation on the blood of certain ascidians, with special reference to the biochemistry of vanadium.
J. Expl. Biol., 16, 499.

VINOGRADOV, A P, 1953.
The elementary chemical composition of marine organisms.
New Haven. Mem. Sears Foundation for marine research, No 2.

VERNADSKY, W J, 1930.
Geochemie
Akademische Verlagsgesellschaft M B H, Leipzig.

WESTERGÅRD, A H, 1944
Borrningar genom Skånes slunskiffer.
Sveriges Geol. undersökning, ser C, No 459.

-----, 1944
Borrningar genom alunskifferlagret på Öland och i Östergötland 1943.
Sveriges Geol. undersökning, ser C, No 463.

ZUBOVIC, P, STADNICHENKO, T and SHEFFEY, N B, 1960.
The association of some minor elements with organic and inorganic phases of coal.
U S Geol. Survey Prof. Paper 400-B, p B84-B87.

-----,
Chemical basis of minor-element associations in coal and other carbonaceous sediments.
U S Geol. Survey Prof. Paper 424-D, B 345-348.

SKÖVDE OFFSET